

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**FAKULTA TEXTILNÍ**

Studijní obor 3106T 002 Chemická technologie textilní

**KATEDRA TEXTILNÍ CHEMIE**

**Syntéza dendrimerů a jejich aplikace na textilie**

**The synthesis of dendrimers and their application on textile**

Šárka Křenková

*Vedoucí diplomové práce:* Doc. Ing. Jaroslav Odvárka, Dr.Sc.

*Konzultant:* Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

*Počet stran:* 91

*Počet obrázků:* 50

*Počet tabulek:* 11

*Počet grafů:* 5

*Počet stran příloh:* 3

*Datum:* 12. května 2008

## **Anotace**

Tato diplomová práce se zabývá syntézou dendrimerů typu PAMAM a jejich aplikací na textilní materiály. Na dendrimerech byly vytvořeny různé koncové skupiny a byl sledován vliv těchto skupin na vlastnosti dendritických nanomolekul. Na textilních materiálech byly sledovány změny vlastností po aplikaci dendrimerů. Molekuly vyrobených dendrimerů byly simulovány pomocí metod molekulární dynamiky.

## **Annotation**

This thesis deals with the synthesis of PAMAM dendrimers and their application in textile materials. Various terminal groups were created on the dendrimers and effect of these groups on the dendritic nanomolecules properties monitored. Properties were monitored on the textile materials after application of dendrimers. Molecules of made dendrimers were simulated with method of molecular dynamics.

**Klíčová slova:** dendrimery, hyper-rozvětvené polymery, hydrofilní úprava, antistatická úprava, molekulární kontejnery, metalodendrimery

**Key words:** dendrimers, hyper-branched polymers, water-receptive finish, antistatic finis, molecular containers, metalodendrimers

## **P r o h l á š e n í**

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo). Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

**V Liberci, dne 12. 5. 2008**

.....

Šárka Křenková

## **Poděkování**

Na tomto místě děkuji Doc. Ing. Jaroslavu Odvárkovi Dr.Sc. za vedení této diplomové práce a za cenné informace, dále Doc. Ing. Jakubu Wienerovi Ph.D. za konzultace a pomoc při řešení problémů. Děkuji Prof. Ing. Pavlu Lhotákovi, Csc. za velice vstřícnou pomoc při syntéze dendrimerů. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svým rodičům za jejich podporu při studiu.



## OBSAH

OBSAH.....	6
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	9
1. ÚVOD.....	12
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	13
2.1 Druhy polymerů.....	13
2.1.1 Lineární polymery.....	14
2.1.2 Zesíťované polymery (reaktoplasty).....	14
2.1.3 Větvené polymery.....	14
2.1.4 Hyper-rozvětvené polymery .....	15
2.1.5 Dendrigrift polymery .....	16
2.1.6 Dendrimery .....	16
2.2 Syntéza dendrimerů .....	18
2.2.1 Divergentní metoda.....	20
2.2.2 Konvergentní metoda.....	22
2.3 Struktura a vlastnosti dendrimerů .....	23
2.4 Potencionální aplikace dendrimerů.....	27
2.4.1 Molekulární kontejnery.....	27
2.4.2 Metalodendrimery.....	29
2.4.3 Supramolekulární chemie dendrimerů.....	30
2.4.4 Dendrimery v medicíně .....	32
2.4.4.1 Bio-propustnost dendrimerů .....	34
2.4.4.2 Bio-distribuce dendrimerů .....	34
2.5 Druhy metod pro pozorování dendrimerů .....	35
2.5.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) .....	35
2.5.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	36
2.5.3 Metoda fázového kontrastu.....	37
2.5.4 Rastrovací elektronová mikroskopie .....	38
2.6 Hydrofilní úprava.....	39
2.6.1 Úvod do problematiky .....	39
2.6.2 Smáčivost vláken .....	39
2.6.3 Hodnocení hydrofobních úprav .....	41



2.7	Antistatická úprava .....	41
2.7.1	Vznik elektrostatického náboje.....	42
2.7.2	Dočasná antistatická úprava.....	44
2.7.3	Trvalá antistatická úprava.....	45
2.7.4	Hodnocení antistatické úpravy.....	46
2.8	Program HyperChem .....	46
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	48
3.1	Cíl diplomové práce.....	48
3.2	Použitý materiál .....	48
3.3	Seznam chemikálií.....	49
3.4	PAMAM dendrimery – laboratorní příprava .....	51
3.4.1	Syntéza PAMAM dendrimerů se 4-mi koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 0,5) .....	51
3.4.2	Syntéza PAMAM dendrimerů s 8-mi koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 1,5) .....	53
3.4.3	Syntéza PAMAM dendrimerů s 16-ti koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 2,5) .....	56
3.5	Tvorba potřebných koncových skupin na dendrimerech PAMAM.....	58
3.5.1	Tvorba koncových karboxylových skupin na Dendrimeru 2,5 (dendrimer 2,5 –COOH).....	58
3.5.2	Syntéza PAMAM dendrimerů s 32 koncovými větvemi tvořenými lauryl akrylátem (Dendrimer 3,5LA) .....	62
3.6	IČ spektroskopie .....	66
3.7	Příprava klocovacích lázní.....	67
3.8	Testování vlivu dendrimerů na hydrofilnost textilií .....	70
3.8.1	Stanovení savosti plošných textilií vůči vodě vztlínáním podle ČSN 80 0828 .....	70
3.8.2	Měření povrchového napětí .....	72
3.9	Testování antistatických vlastností dendrimerů.....	74
3.9.1	Měření rezistivity podle normy ČSN EN 61340-5 .....	74
3.10	Simulace v programu HyperChem .....	76
3.11	Mikroskopické snímky dendrimerů .....	79
3.11.1	Použitím metody fázového kontrastu .....	79



---

3.11.2 Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.....	80
3.12 Obarvení dendrimery .....	83
3.12.1 Obarvení dendrimery disperzními barvivy .....	83
3.12.2 Obarvení dendrimery barvivy rozpustnými v tucích .....	85
4. ZÁVĚR.....	87
SEZNAM LITERATURY .....	89

## Seznam použitých zkratk a symbolů

<b>Zkratka:</b>	<b>Význam:</b>
2D,3D	dvojrozměrné, trojrozměrné zobrazení
AFM	mikroskopie atomárních sil
ČSN	česká státní norma
D	dendrimer
D0,5	dendrimer generace 0,5
D1,5	dendrimer generace 1,5
D2	dendrimer generace 2
D2,5	dendrimer generace 2,5
D2,5-COOH	dendrimer generace 2,5 zakončený karboxylovou skupinou
D3,5LA	dendrimer generace 3,5; místo methylakrylátu je zakončen lauryl akrylátem
DNA	deoxyribonukleová kyselina
Dvz	dendrimer na vzorku materiálu
EN	evropská norma
EtDA	ethylendiamin
HB	hyper-rozvětvený (hyper branched) polymer
LA	lauryl akrylát
MA	methylakrylát
N	naklocovaný vzorek materiálu
NH <sub>2</sub>	aminoskupina
NMR	nukleární magnetická rezonance
OCH <sub>3</sub>	methoxy skupina
PAMAM	polyamidoamin
PES	polyester
pMP	předpokládaný mokrý přívažek
PNH <sub>2</sub>	počet koncových aminoskupin
POMAM	polypropylenamin
POP	polypropylen
r	roztok
sMP	skutečný mokrý přívažek





TEM	transmisní elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
vz	vzorek materiálu

**Symbol:**

**Význam:**

A	Angström, jednotka délky, $A = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
A,B	funkční skupiny monomerů
c	kapacita [F]
$\Delta G$	změny Gibbsovy energie [J]
E	izomer s polohou atomů či skupin trans-
eq	chemický ekvivalent
G	generace
$\gamma_{lg}$	mezifázové napětí kapalina – plyn [mN/m]
$\gamma_{sg}$	mezifázové napětí pevná látka – plyn [mN/m]
$\gamma_{sl}$	mezifázové napětí pevná látka – kapalina [mN/m]
$\eta$	viskozita [Ns/m <sup>2</sup> ]
I	proud [A]
$\phi$	vlhkost ovzduší [%]
K, $\alpha$	konstanty pro specifické polymery
L	líc materiálu
m	hmotnost [g]
$M_r$ (M)	molekulová hmotnost [kg/mol]
$N_b$	multiplicita větvícího segmentu
$N_c$	multiplicita jádra
$N_w$	počet povrchových funkčních skupin
O	odmačk [%]
P	vazba panama
pH	koncentrace vodíkových iontů
$\theta$	kontaktní úhel
Q	náboj [A.s]
R	odpor [ $\Omega$ ]
R	rub materiálu
r	hustota [kg/m <sup>3</sup> ]



---

$r$	poloměr [m]
$\rho_s$	povrchová rezistivita [W]
$S$	plocha [m <sup>2</sup> ]
$\tau$	vybíjecí čas [s]
$t$	teplota [°C]
$U$	napětí [V]
$V$	objem [l]
$X$	množství dendrimeru na 1m <sup>2</sup> textilie [g/m <sup>2</sup> ]
$Y$	množství dendrimeru na 1kg textilie [g/kg]
$Z$	izomer s polohou atomů či skupin cis-
$Z,S$	pravý, levý zákrut

## 1. ÚVOD

Zušlechťování textilií zahrnuje veškeré pracovní postupy, které pomáhají zlepšit vlastnosti textilií (předúprava, barvení, potiskování, finální úpravy).

Spotřebitelé kladou stále větší důraz na kvalitu a množství použitých úprav. Proto je potřeba hledat nové a lepší postupy pro tvorbu unikátních vlastností textilních materiálů a prostředky pro jejich realizaci a aplikaci.

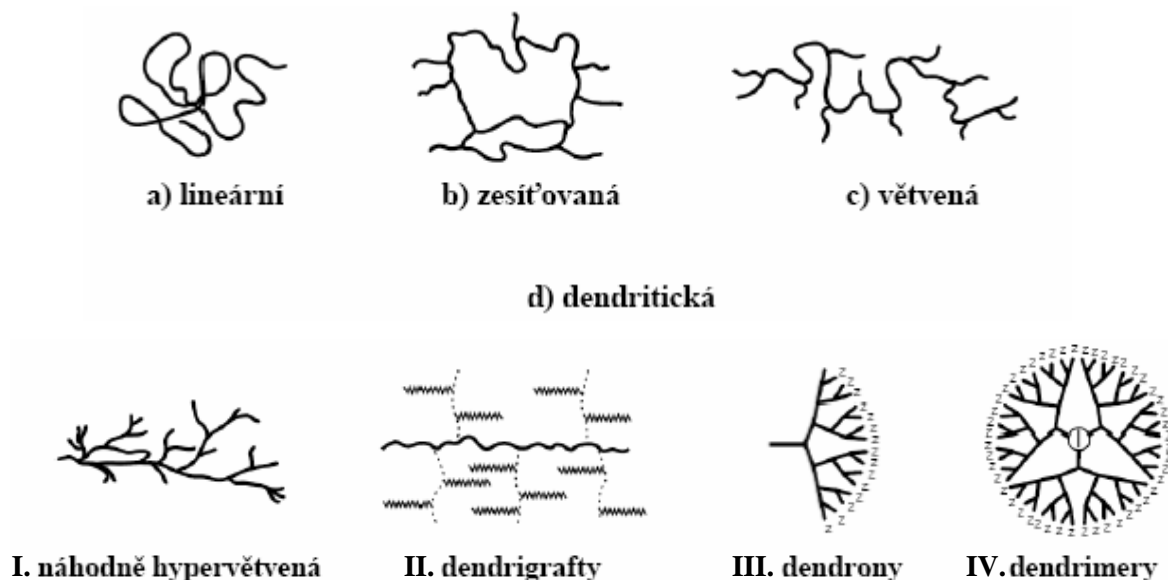
Mezi nové postupy v zušlechťování textilií patří mimo jiné úpravy s použitím dendrimerů. Tyto částice o velikostech několika nanometrů vytvářejí na textilních materiálech super-hydrofobní a super-hydrofilní úpravy. Dále jsou použitelné pro enkapsulaci, tj. pro zadržení molekul (např. barviva) ve své struktuře a jejich řízené vypouštění a další vyplňování prázdných prostor dendrimerů.

Tato diplomová práce se zabývá syntézou dendrimerů typu PAMAM a modifikací jejich koncových skupin. Byly testovány vlastnosti syntetizovaných dendrimerů na textilních materiálech. Pro lepší vizualizaci se zkoušely dendrimery zabarvovat. V programu HyperChem byly vyrobené molekuly simulovány a měřeny.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Druhy polymerů

Jsou rozpoznávány čtyři významnější stavby uhlíkových konstrukcí a to: a) lineární, b) zesíťovaná (2D/3D), c) větvená a v poslední době d) dendritická (stromečkovitého typu). Stromečkovitá struktura je jedna z nejvíce zastoupených topologií pozorovaných v přírodě v makro- a mikro-rozměrných velikostech. Tato architektonická třída se skládá ze čtyř stromečkovitých podtříd: I. náhodné hyper-rozvětvené polymery, II. dendrigraft polymery, III. dendrony a IV. dendrimery (Obr. 2.1).



Obr. 2.1.: Makromolekulární architektura [8]

Všechny stromečkovité polymery jsou otevřené, kovalentně vázané do větvených buněk. Mohou být velmi souměrně organizované (mono-disperzní uspořádání), jako v případě dendrimerů, nebo mohou tvořit nepravidelné a náhodné polydisperzní shluky (hyper-rozvětvené polymery). [1]

### 2.1.1 Lineární polymery

Lineární polymery mají nejjednodušší tvar odpovídající hladkému řetězci. Z termodynamických důvodů však nemají tvar rovné nitky, nýbrž jsou stočeny do klubíčka anebo obecně se snaží zaujmout takový tvar, kterému přísluší maximální entropie. Ani páteř řetězce není přímková, ale atomy uhlíku vytvářejí tzv. cik-cak strukturu. Plasty s lineárními molekulami jsou obvykle dobře rozpustné a tavitelné, v tuhém stavu se vyznačují houževnatostí a ve formě tavenin dobrou zpracovatelností.

Většina lineárních polymerů jsou vysokomolekulární polymery, jejichž řetězce mezi sebou interagují slabými silami (polyethylen), silnějšími interakcemi a vodíkovými vazbami (nylon) nebo interakcemi mezi aromatickými kruhy (polystyren). [2]

### 2.1.2 Zesíťované polymery (reaktoplasty)

Reaktoplasty jsou polymery, které nevratnou chemickou reakcí přecházejí z lineárního do síťovaného stavu. Většinou říkáme, že vytvrzujeme. Jsou to plasty, které zahřátím nebo přidáním vytvrzovacího prostředku přecházejí do nerozpustného a netavitelného stavu. Používá se jich např. pro výrobu lisovacích hmot, vrstvených materiálů, lehcených hmot, lepidel, nátěrových hmot, prostředků pro úpravu papíru, textilu, dřeva, kůže. [3]

### 2.1.3 Větvené polymery

Ke vzniku větvených struktur dochází zejména při použití troj- a vícefunkčních monomerů a v případech, kdy při polymeraci dochází k vedlejším reakcím. U rozvětvených kopolymerů existuje ještě další možnost a to roubované polymery. Hlavní řetězec je zde složen z jednoho monomeru a postranní řetězce tvoří jednotky druhého monomeru. [4]

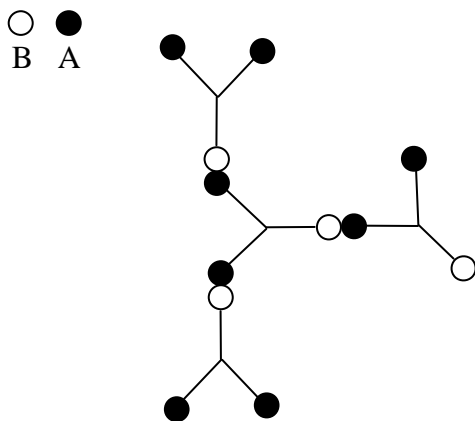
## 2.1.4 Hyper-rozvětvené polymery

Flory jako první předložil koncept stroměčkovitých polymerů, které jsou nyní děleny na statistické nebo náhodné hyper-rozvětvené polymery. Je zajímavé, že první experimentální potvrzení stroměčkovitých struktur neprodukovalo náhodné hyper-rozvětvené polymery, ale mnohem precizněji řízenou strukturu dendrimeru. V roce 1988 Kim a Webster vytvořili populární termín „hyper-rozvětvené polymery“, který byl široce používán k popisu této podtřídy stroměčkovité makromolekuly. [1]

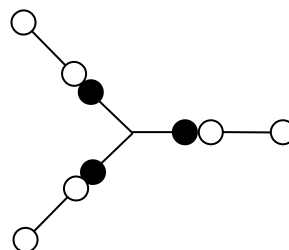
Vysoce větvené polymery se odlišují od lineárních zejména vysoce větvenou strukturou, deficitem zapletenin polymerních řetězců a velkým počtem koncových skupin. [5]

Hyper-rozvětvené (HB) polymery jsou typicky připravené polymerací  $AB_x$  monomerů, kde  $x$  je 2 nebo více. Polymerace takovýchto monomerů dává vysoce větvené polymery, pokud A reaguje pouze s B z jiné molekuly. Reakce mezi A a B ze stejné molekuly, má za následek omezení polymerace cyklizací.

Kopolymerace mezi  $A_2$  (např. aromatický dianhydrid) a  $B_3$  (např. aromatický triamin) může dát za určitých podmínek HB polymery. [1] Při použití trojfunkčního monomeru, jehož všechny funkční skupiny mají shodnou reaktivitu, dochází v určité fázi reakce ke vzniku trojrozměrné polymerní struktury – gelu (obr. 2.1.4 b). Tomuto lze zabránit použitím trojfunkčního monomeru s odlišnou reaktivitou funkčních skupin např. 2,4,6-triaminopyrimidin (obr. 2.1.4 a). [5]



Obr. 2.1.4 a: Trojfunkční monomer  
s odlišnou reaktivitou funkčních skupin



Obr. 2.1.4 b: Trojfunkční monomer  
se shodnou reaktivitou funkčních skupin

U trojfunkčního monomeru s odlišnou reaktivitou funkčních skupin je syntéza obtížnější a nelze zde nastavit koncové skupiny polymeru. Naopak při shodné reaktivitě funkčních skupin je syntéza jednoduchá a rychlá a jak je zřejmé z Obr. 2.1.4 b nastavení koncových skupin je zde možné. [5]

## 2.1.5 Dendrigrift polymery

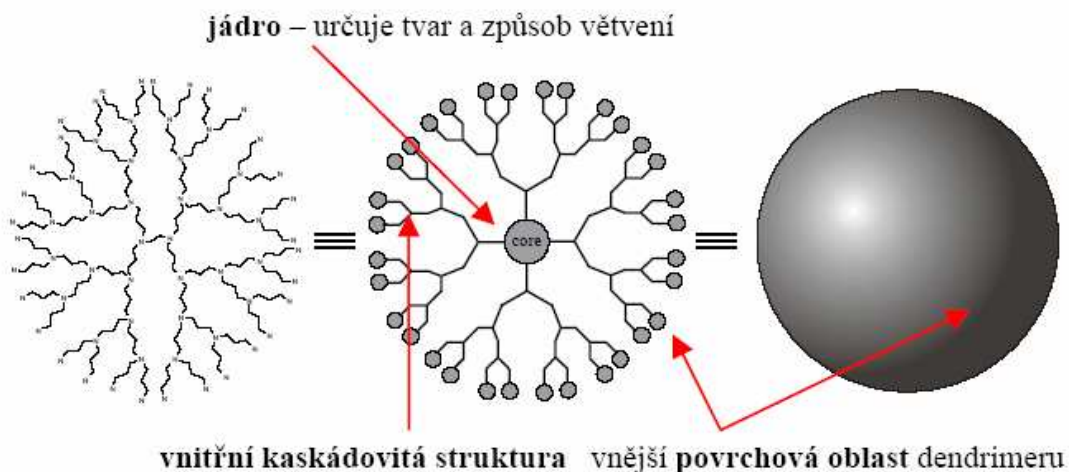
Dendrigrift polymery jsou nejnověji objevené a aktuálně nejméně chápané podskupiny stroměčkovitých polymerů. První příklady byly objeveny v roce 1991 nezávisle Tomaliem a kol. [6] a Gauthierem a Mollerem [7]. Dendrigriftové polymery jsou obecně větší struktury než dendrimery, rostou mnohem rychleji a dramatičtěji zesilují plošné skupiny jako funkce generačního vývoje.

Dendrimery jsou v každém opakování napojovacího kroku označovány jako generace. Zajímavý rys tohoto přístupu je, že měrná hmotnost větví, právě tak jako velikost připojených větví, může být rozmanitá nezávisle pro každou generaci. Ve srovnání s dendrimery jsou struktury dendrigriftu méně řízené, protože se napojování může vyskytovat podél celé délky generační větve a určité měrné hmotnosti větví jsou poněkud svévolné a obtížně kontrolovatelné. [1]

## 2.1.6 Dendrimery

V souvislosti s nástupem a rozvojem nanotechnologií se v oblasti syntetické chemie dostává do popředí otázka syntézy nanomolekul s přesně definovanou strukturou a velikostí, které by sloužily jako stavební bloky nanotechnologických procesů. Polymery, coby představitelé makromolekulárních sloučenin, obvykle vykazují příliš vysokou polydisperzitu, brání jejich využití v konkrétních technologických aplikacích s přesnými požadavky na definovanou velikost molekul. Oproti tomu tzv. dendrimery, z nichž některé jsou v posledních letech již komerčně dostupné, představují první syntetické makromolekuly s přesně definovanou velikostí (polydisperzita  $\approx 1,00$ ), a to i v oblasti nejvyšších molekulových hmotností.

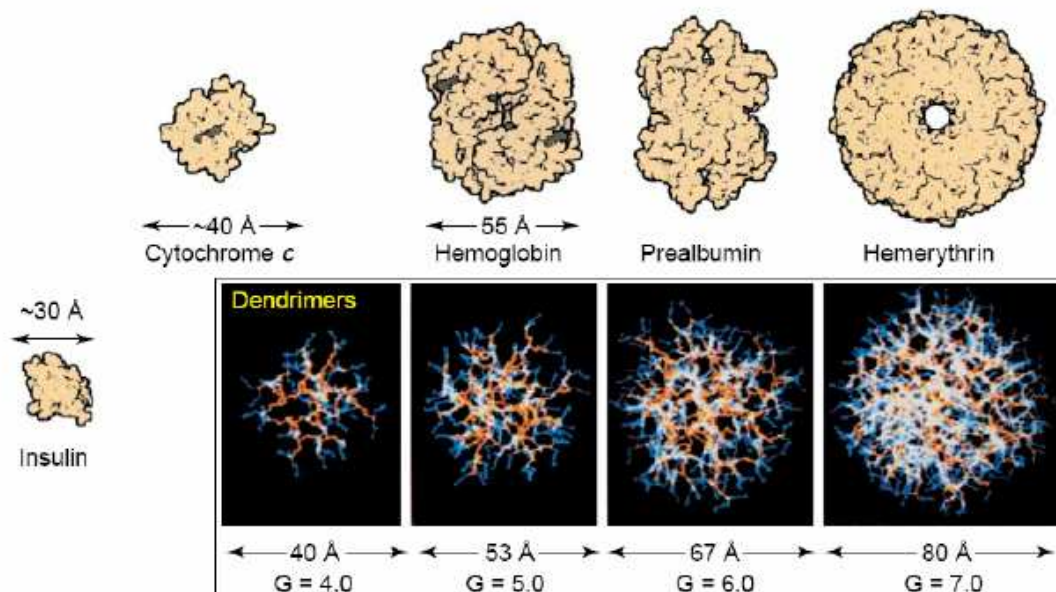
Základním stavebním rysem dendritické struktury (z řeckého slova *dendros* = strom a *meros* = část) je monomer, větvící se jednotka, jejímž postupným spojováním do stromečkovité struktury dospíváme k dendronu. Ten může být kovalentně vázán k polyvalentnímu jádru, takže vzniká struktura s jádrem a pravidelně se opakujícími větvícími jednotkami, pro kterou se vžil název *dendrimer*. Důležitou součástí každého dendrimeru je jeho povrchová část, ve které jsou znásobené příslušné funkční skupiny (Obr. 2.1.6a).



Obr. 2.1.6a: Struktura dendrimeru (schématicky) [8]

Dendrimery představují z hlediska makromolekulární architektury zcela ojedinělé nové typy polymerů (oligomerů), jejichž složení, velikost a funkce jsou přesně kontrolovány během jejich vzniku. Protože jejich molekuly nevznikají náhodnou polymerací, ale přesně definovanými větvícími kroky, jejich polydisperzita je extrémně malá (1,000 – 1,5). Z tohoto hlediska je lze bez nadsázky přirovnat k vysoce organizovaným biomolekulám typu DNA nebo proteinů, jejichž architektonické uspořádání je v biologickém prostředí schopno velmi přesně zachovávat velikost, tvar, topologii, flexibilitu i vlastnosti povrchu makromolekuly. Právě tyto vlastnosti jsou vyžadovány od dendrimerů, protože podmiňují jejich využití v různých aplikacích. Ukazuje se, že topologie dendrimerů umožňuje použít tyto nanomolekuly pro imitování celé řady funkcí vykazovaných zmíněnými biopolymery. Na obrázku 2.1.6b je ukázáno srovnání velikostí některých proteinů s několika generacemi uměle připravených dendrimerů typu PAMAM, které dokládá oprávněnost jejich zařazení do kolony „nano“. [8]

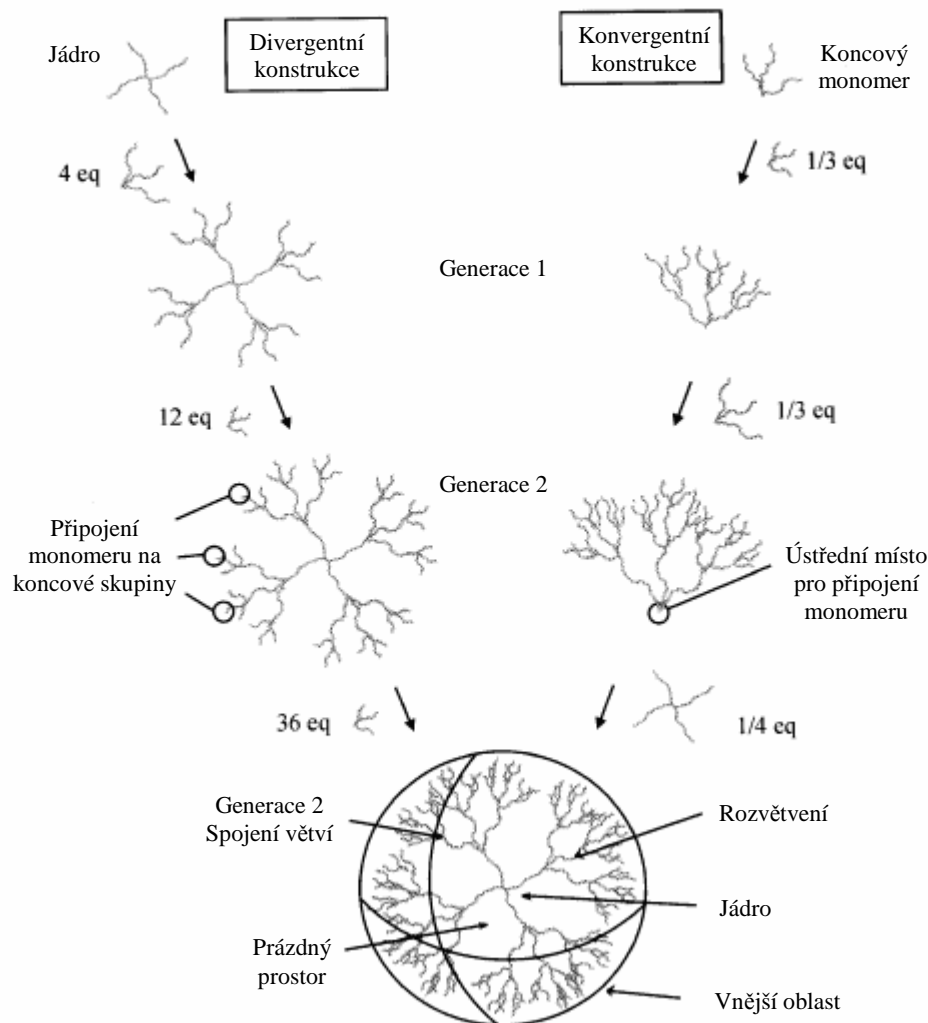




Obr. 2.1.6b: Srovnání velikosti dendrimerů s některými proteiny [8]

## 2.2 Syntéza dendrimerů

Teorie náhodně větvených makromolekul a příklady jejich syntézy byly vyvinuty Florym [9,10] a Stockmayerem [11,12] ve 40. letech 19. století. Existují dvě podstatně odlišné metody pro přípravu dendritických molekul – divergentní růst propagovaný Vögtlem, Tomaliem a Newkomem a konvergentní růst propagovaný Fréchetem, Millerem a Neenanem. [13]



Obr. 2.2: Znáznornění současného postupu divergentní i konvergentní metody. [14]

Proto, aby mohla proběhnout syntéza makromolekulárních látek, musí být splněny tyto podmínky:

- 1) Chemické – Výchozí látka (monomer) musí být minimálně bifunkční.

Jestliže je monomer dvojfunkční, může se každá jeho molekula vázat se dvěma dalšími molekulami a vzniklá makromolekula má tvar lineárního řetězce. Obsahuje-li však monomer více funkčních skupin, molekula roste prostorově a vytváří se nesíťovaná struktura. [15]

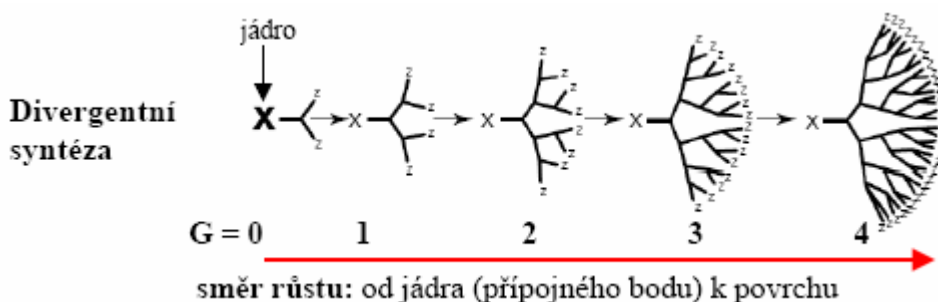
- 2) Termodynamické podmínky – Změny Gibbsovy energie musí být menší nebo rovna nule.

$$\Delta G \leq 0$$

- 3) Kinetické – Rychlost růstové reakce musí být vyšší než suma rychlostí všech ostatních reakcí. Zvolit vhodný mechanismus respektující reaktivitu monomeru. [4]

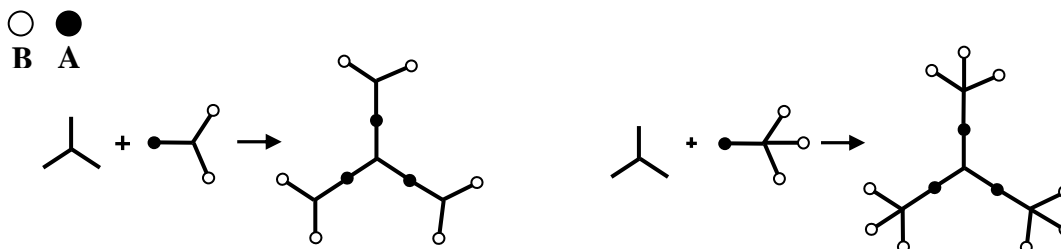
## 2.2.1 Divergentní metoda

Jako první popsali metodu syntézy dendrimerů Vögtle a spolupracovníci v roce 1978. Jednalo se o tzv. divergentní metodu. [16]



Obr. 2.2.1 a: Divergentní syntéza [8]

Jde o růst dendrimeru z centrálního počátečního bodu k vnějšímu okraji. Jádrem molekuly, nultá generace, reaguje nejprve s multifunkčním monomerním do struktury první generace. Dendrimer dále vzniká postupným přidáváním monomerních jednotek na koncové skupiny předcházející generace (Obr. 2.2.1 a). Stupeň větvení závisí na funkčnosti monomeru, např. monomer  $AB_2$  po vazbě na dendrimer vytváří dvě větve, zatímco monomer  $AB_3$  produkuje větve tři (Obr. 2.2.1 b). [13]



Obr. 2.2.1 b: Stupeň větvení v závislosti na funkčnosti monomeru

Počet zdvojených popř. ztrojených funkčních skupin na povrchu vznikající generace narůstá příslušnou geometrickou řadou podle vzorce:

$$N_W = N_C \cdot N_b^G \quad (1)$$

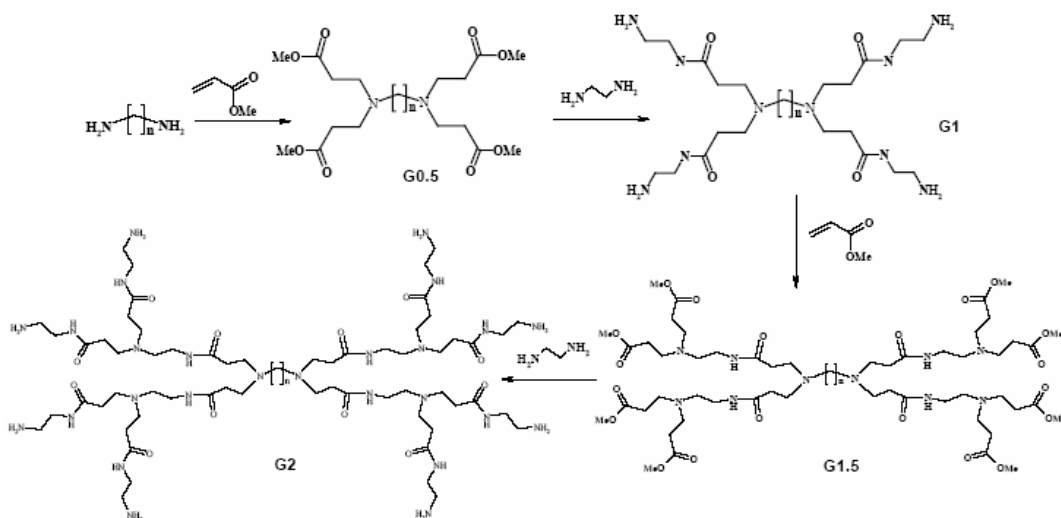
kde  $N_W$  je počet povrchových funkčních skupin

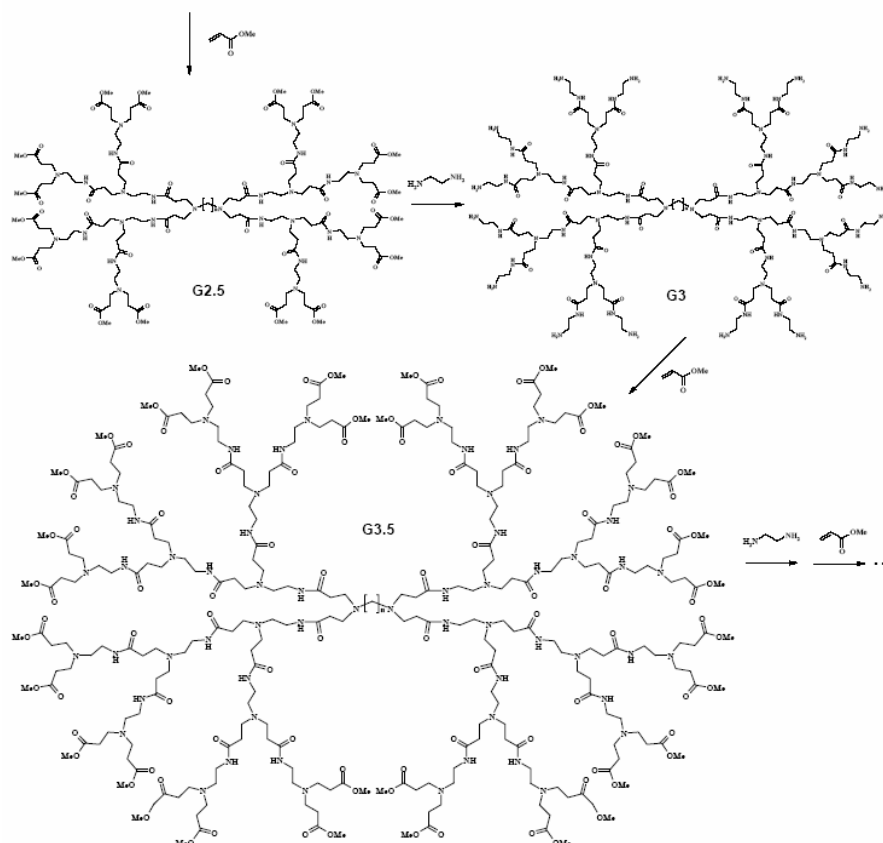
$N_C$  multiplicita jádra (počet připojených větví)

$N_b$  multiplicita větvičícího segmentu (obvykle 2 nebo 3)

$G$  generace. [8]

Obrázek 2.2.1 c ukazuje divergentní syntézu dendrimerů typu PAMAM (polyamidoamin), kde lze střídáním Michaelovy adice methyl-akrylátu na příslušný diamin a následnou aminolýzou takto vzniklých esterů získat dendrimery až do G10 generace. Zmíněný typ dendrimerů je dnes již komerčně dostupný až do G7.5 (1024 povrchových karboxylových funkcí) a lze jej získat např. od firmy Aldrich. [8]

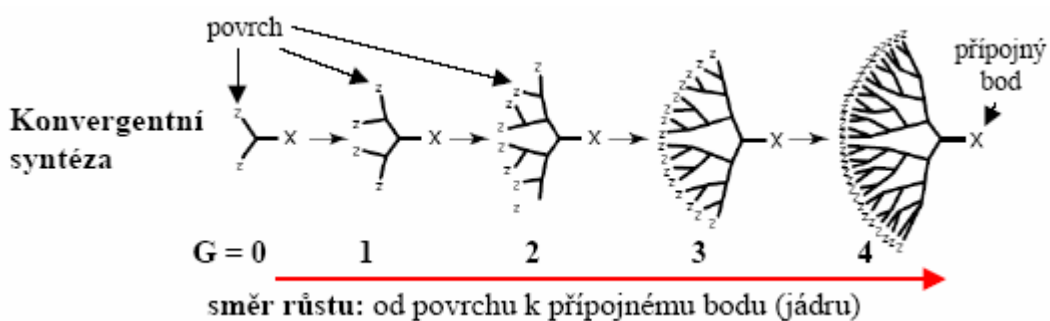




Obr. 2.2.1 c: Divergentní syntéza PAMAM dendrimerů [8]

## 2.2.2 Konvergentní metoda

Konvergentní metoda je vlastně opak předcházející divergentní metodě. Tento syntetický přístup spočívá v růstu molekuly směrem od povrchu ke středu (Obr. 2.2.2), přičemž tímto způsobem vznikají dendrony, které se potom v místě přípojného bodu nechají reagovat s multifunkčním jádrem za vzniku dendrimeru. [8]

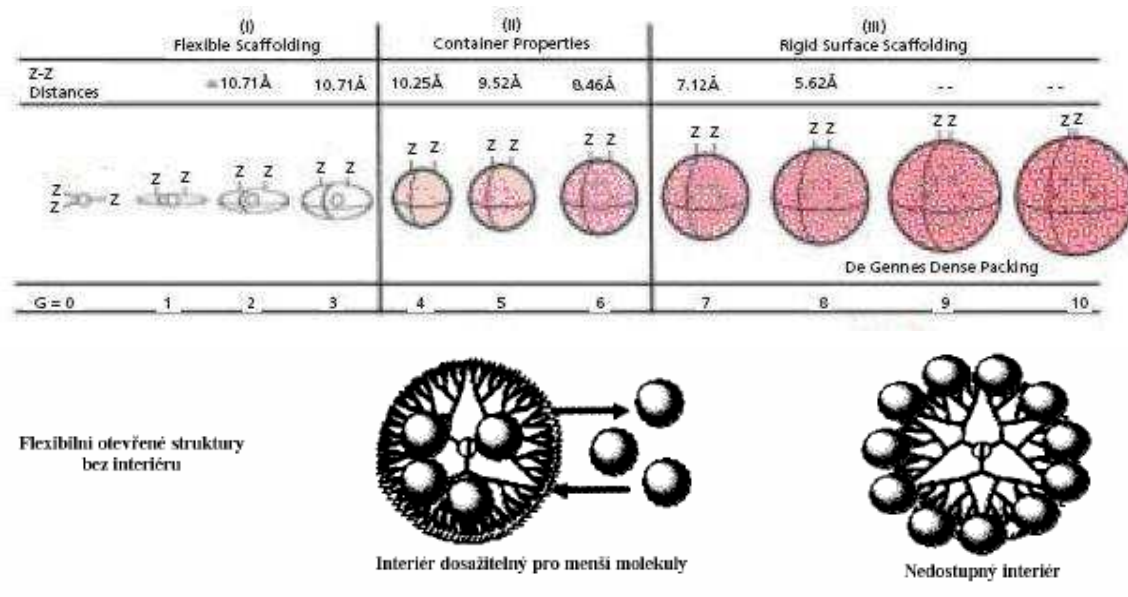


Obr. 2.2.2 a: Konvergentní syntéza [8]

## 2.3 Struktura a vlastnosti dendrimerů

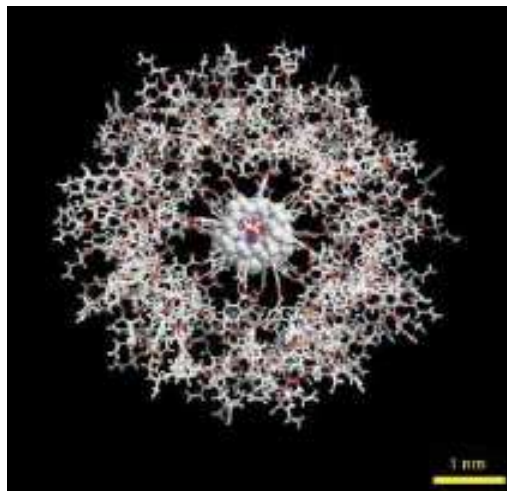
Pro PAMAM dendrimery využívající jako jádro ethylen diamin ( $N_c=4$ ) a s multiplicitou větvení  $N_b=2$  platí, že molekulová hmotnost jednotlivých generací se přibližně zdvojnásobuje (517, 1 430, 3 256, 6 909, 14 215 ... viz. Přílohy – Tabulka A) a tyto hmotnosti byly skutečně experimentálně potvrzeny využitím různých technik hmotnostní spektroskopie. Ukazuje se, že až do generací G6-G7 probíhají reakce ideálně (100% přeměna a výtěžek) za vzniku teoreticky očekávaných produktů, což vede ke vzniku dendrimerů s prakticky jednotnou strukturou. Zatímco poloměr vznikajících útvarů narůstá s počtem generací lineárně, celkový počet funkčních skupin na povrchu vzrůstá geometrickou řadou. Tento fakt vede k tomu, že od určité generace se začíná projevovat efekt „přeplnění, zahlcení“ povrchu funkčními skupinami (*congestion effect*). Následkem toho již další generace dendrimerů nenarůstají ideálně a dochází ke vzniku různých strukturních poruch a defektů.

Pokud jde o tvar jednotlivých generací (viz. Obr. 2.3) bylo zjištěno, že PAMAM dendrimery G0,5-3,5 (povrchové karboxylové funkce) představují otevřené poddajné struktury s nepříliš dobře definovaným tvarem. Generace 4-6 představují sférické struktury, jejichž povrch není natolik vyplněn koncovými funkčními skupinami, aby nedovoloval průnik menších molekul do vnitřní části dendrimeru. Vyšší generace (7-10) jsou pevné, málo deformovatelné sférické útvary, jejichž povrch je velmi hustě přeplněn koncovými funkčními skupinami a prakticky nedovoluje průnik menších molekul povrchovou vrstvou. Zmíněné skutečnosti platí pro dendrimery typu PAMAM, ale lze je zobecnit i pro desítky dalších typů dendritických struktur představujících obvykle kulovité, elipsoidní popř. cylindrické částice v závislosti na tvaru a větvicí geometrii použitého jádra.



Obr. 2.3: Periodické vlastnosti PAMAM dendrimerů jako funkce generace: (I) Flexibilní povaha částic, (II) Molekulární kontejnery, (III) Částice s rigidním povrchem [8]

Každá komponenta architektury představuje určitou konkrétní funkci a zároveň definuje vlastnosti těchto nanostruktur rostoucích po jednotlivých generacích. Například **jádro** může být považováno za molekulární informační centrum, jehož velikost, tvar, směrovost a multiplicita se promítá prostřednictvím kovalentních vazeb do vnějších vrstev. Ve **vnitřním prostoru (interiéru)** dendrimera se nalézá oblast geometricky se množících větvičích skupin, která definuje typ a velikost prázdných prostorů uvnitř sférického útvaru. Právě velikost těchto prostor a jejich případné vyplnění rozpouštědlem jsou určující pro *host-guest* interakce dendrimerů a jejich případné využití v supramolekulárních aplikacích. Konečně, **povrch** dendrimera se skládá z reaktivních popř. pasivních terminálních skupin, které mohou vykonávat různé funkce. Kromě jejich funkce coby výchozího bodu pro výstavbu následující generace dendrimera, mohou sloužit také jako brány kontrolující vstup nebo výstup molekuly hosta z/do interiéru dendrimera. Tyto tři zmíněné složky dendritické architektury (jádro, interiér, povrch) zásadním způsobem určují fyzikální a chemické vlastnosti výsledné nanostruktury, stejně jako velikost, tvar a flexibilitu dendrimera. [8]



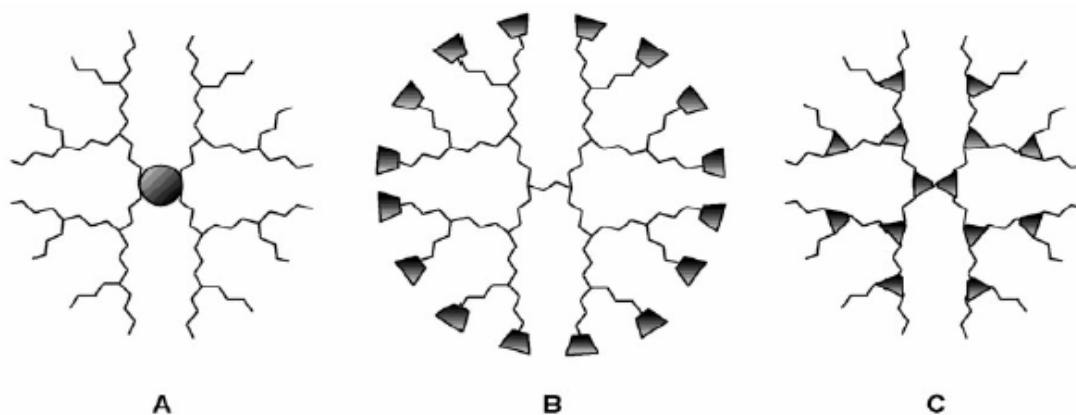
Obr. 2.3a: Počítačová struktura dendrimeru. [14]

Dendrimery se v roztoku chovají jinak než lineární polymery. Např. se neřídí vztahem vnitřní viskozity  $[\eta] = KM^\alpha$  (2) kde  $\eta$  – viskozita [ $\text{Ns/m}^2$ ],  $K$  a  $\alpha$  - konstanty pro specifické polymery,  $M$  – molekulová hmotnost [ $\text{kg/mol}$ ]. Lineární polymery tvoří nahodilé šroubovice v dobrých rozpouštědlech a viskozita jejich roztoků stoupá s molekulovou hmotností. Většina dendritických makromolekul má polotuhou konstrukci s omezenou otáčivostí jednotlivých segmentů. [17]

Topologie dendrimerů dovoluje celou řadu uspořádání funkčních skupin v rámci molekuly. Na obrázku 2.3b jsou uvedeny tři základní typy monofunkcionalizovaných dendrimerů vycházející ze základní architektury: Typ A představuje struktury, v nichž požadovanou funkční skupinu zastupuje samotné jádro; Typ B, kde funkční skupiny představují zároveň terminální povrchové skupiny dendrimeru; Typ C, kde jsou funkční skupiny vnořeny do interiéru molekuly v rámci větvících jednotek.

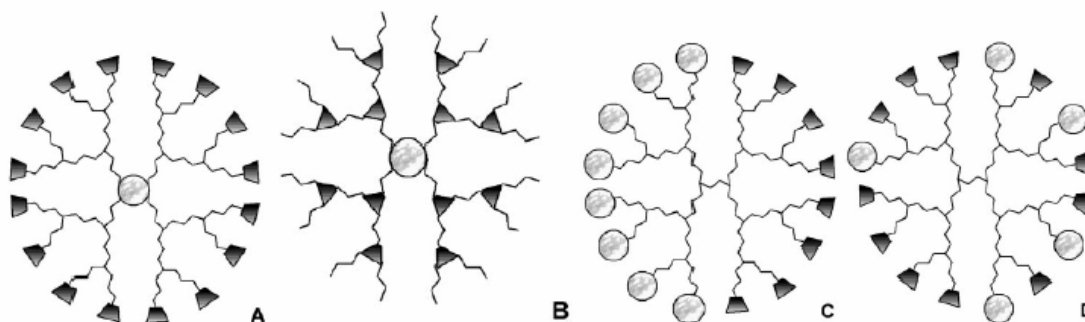
Nejčastější topologií monofunkcionalizovaných dendrimerů je typ B, který lze získat následnou derivatizací základní molekuly.





Obr. 2.3b: Topologie monofunkcionalizovaných dendrimerů [8]

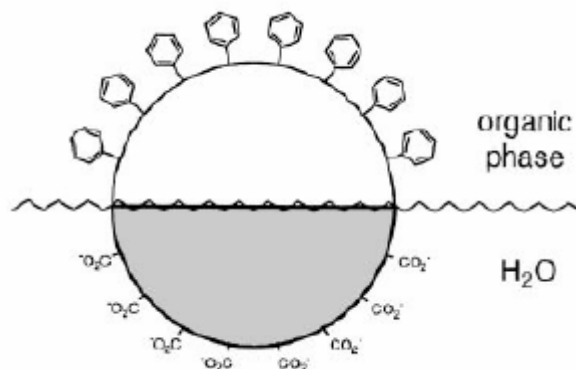
Další topologická uspořádání lze demonstrovat na difunkcionalizaci dendrimerů, kterou můžeme ještě dále rozdělit na globální a lokální podle místa výskytu a provedení. U globálních difunkčních derivátů lze rozlišit nejméně 4 různé typy A-D, uvedené na obrázku 2.3c, jejichž syntéza spočívá ve vhodné kombinaci dvou výše uvedených základních strategií.



Obr. 2.3c: Příklady globální difunkcionalizace dendrimerů [8]

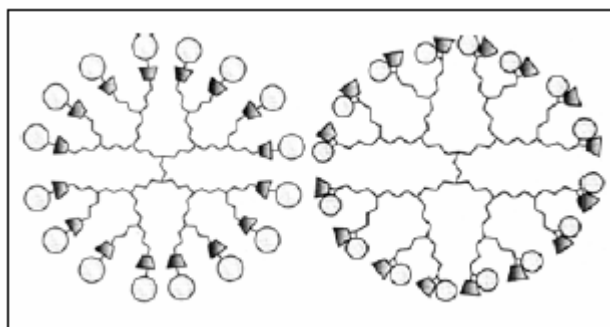
V rámci globální difunkcionalizace dendrimeru se například podařilo na povrchu dendrimeru spojit dvě tak protichůdné funkce, jako je hydrofobicitá a hydrofilicita. Spojení dvou různě funkcionizovaných dendronů – lipofilního dendronu benzylového typu a hydrofilního dendronu s karboxylovými funkcemi na povrchu - vedlo ke globulárním strukturám vykazujícím amfifilní charakter.

Tyto dendrimery jsou schopny po dlouhou dobu stabilizovat emulze vody v dichlormethanu, přičemž jejich funkční skupiny se nalézají v odpovídajícím prostředí (Obr. 2.3d).



Obr. 2.3d: Příklad globálně difunkcionalizovaného dendrimera [8]

Kromě globálně difunkcionalizovaných dendrimerů jsou známy také systémy, které nesou dvě různé funkční skupiny na konci dendritických větví (Obr. 2.3e). Tento typ lokálně difunkcionalizovaných dendrimerů je velmi výhodný, protože obě funkční skupiny jsou navzájem velmi blízko sebe a zároveň jsou na dendrimerním povrchu dobře dostupné z vnějšího prostředí. [8]



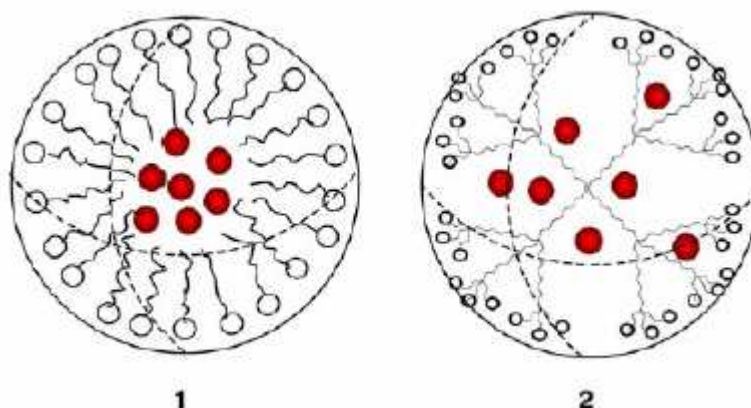
Obr. 2.3e: Obecné schéma lokálně difunkcionalizovaných dendrimerů [8]

## 2.4 Potencionální aplikace dendrimerů

### 2.4.1 Molekulární kontejnery

Globulární trojrozměrná struktura dendritických makromolekul vede přirozeně k jejich srovnání s tradičním idealizovaným konceptem micelárních struktur. Z tohoto pohledu jsou micely (supramolekulární agregáty obvykle nabitých amfifilních molekul) strukturně blízké organizaci dendrimerů. Oba systémy jsou si podobné v tom, že snadno vytváří hydrofilní sférický povrch obalený kolem lipofilního interiéru (Obr. 2.4.1a).

Samozřejmě, je také možné zcela opačné uspořádání s hydrofilním vnitřkem a lipofilním povrchem (tzv. inverzní micely).



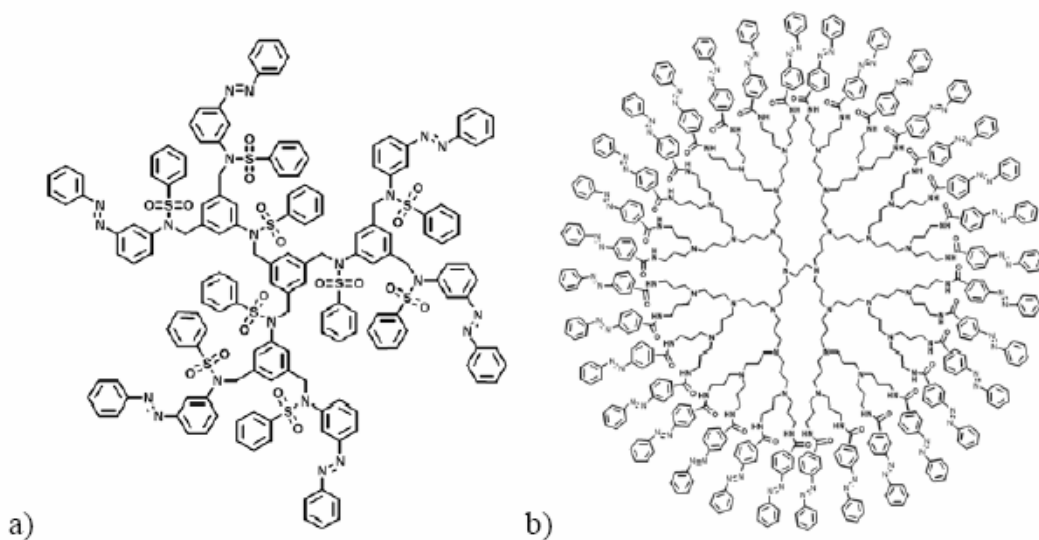
Obr. 2.4.1a: Srovnání struktury micely (1) (s uzavřenými molekulami hosta) s podobným uspořádáním na bázi dendrimerů (2) [8]

Dendrimery mohou vykazovat podobné vlastnosti jako micely, pokud jde o organizaci a stabilizaci látek uvnitř neutrálního vnitřního prostředí (Obr. 2.4.1a). Strukturní atributy dendrimerního interiéru tedy mohou být použity v takových aplikacích, jako je rozpouštění látek nerozpustných ve vodě ve vodném prostředí, organizace molekul v interiéru dendrimeru s využitím nevazebných interakcí apod. Dendrimery proto můžeme považovat za jakési unimolekulární micely, které dokáží plnit stejné nebo podobné funkce jako micely pravé. Zajímavým důsledkem je využití dendrimerů pro cílenou enkapsulaci látek (*host-guest*), jejich následný transport na požadované místo a konečně vypuštění molekuly zpět do prostředí.

Další zajímavý příklad využití dendrimerů ke komplexaci neutrálních molekul představuje struktura pojmenovaná „dendritická krabice“ (*dendritic box*). Ukazuje se, že takto uzavřené molekuly jsou díky zpevněnému povrchu zcela zachyceny a za normálních okolností nemohou z dendrimeru uniknout. Byly provedeny četné variace zpevňování povrchu různými funkčními skupinami, takže lze připravit systémy, které vykazují pomalý únik uvězněných molekul, což by se dalo potenciálně využít pro cílené pomalé uvolňování léčiva do organismu.

Některé systémy mohou být zkonstruovány tak, aby jejich komplexační vlastnosti byly nějakým vnějším zásahem laditelné. V organické chemii je dobře známo, že azobenzenová jednotka podléhá *cis-trans* ( $Z \leftrightarrow E$ ) fotoizomerii v závislosti na

použitím světla. Bylo také zjištěno, že využitím tohoto strukturního segmentu v hlavním řetězci polymerů dochází k zajímavým makroskopickým změnám. Aplikace tohoto jevu v chemii dendrimerů vedla k syntéze prvního světlem přepínatelného dendrimeru (Obr. 2.4.1b b)), přičemž bylo prokázáno, že u všech šesti azobenzenových jednotek je možné reverzibilně měnit jejich *Z*- popř. *E*- konfiguraci. Profesor Vögtle se svojí skupinou použil komerčně dostupné poly(propylenamin)ové (POPAM) dendrimery, na jejichž povrch bylo naroubováno v příslušných generacích 4, 8, 16 a 32 azobenzenových jednotek (Obr. 2.4.1b c)). Bylo zjištěno, že kinetika komplexace a následného uvolňování barviva z dendritické struktury je zásadně ovlivněna geometrickou konfigurací azobenzenových jednotek na periférii. Zatímco *E*-isomer poskytuje systém s otevřeným povrchem, změna konfigurace vynucená světlem vede k obtížnější průchodnosti. [8]

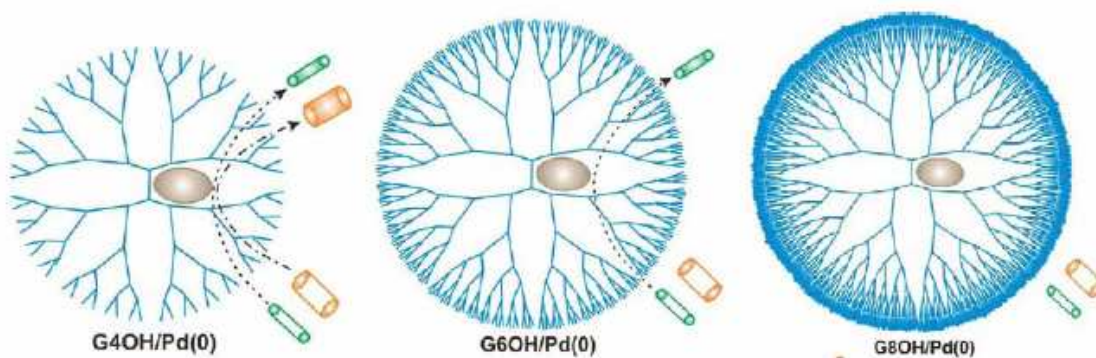


Obr. 2.4.1b: Příklady světlo-citlivých dendrimerů nesoucích azobenzenové jednotky [8]

## 2.4.2 Metalodendrimery

Metalodendrimery představují alternativní ekologicky čisté katalyzátory, jejichž účinnost může být stejná jako u homogenních katalyzátorů, ale které lze recyklovat a opakovaně použít. Osazením povrchu dendrimeru skupinami nesoucími redox-aktivní přechodné kovy získáme systémy s možností výměny mnoha elektronů o prakticky stejném potenciálu, které by bylo možné použít pro konstrukci elektrických, fotonických, magnetických nebo multifunkčních přístrojů v nanoměřítu.

Obrázek 2.4.2a schematicky demonstruje další zajímavou možnost spojenou s využitím metalických nanočástic enkapsulovaných do dendrimery. Celkové opracování dendrimery a číslo použité generace rozhoduje o průchodnosti povrchové vrstvy vzhledem k danému substrátu. V principu je tedy možné navrhnout katalytický systém tak, aby k aktivním kovovým nanočásticím procházely jen požadované (menší) molekuly, zatímco větší nebo rozvětvenější již ke katalyzátoru neproniknou. [8]



Obr. 2.4.2a: Selektivní hydrogenace v závislosti na velikosti substrátu a použité generaci dendrimery [8]

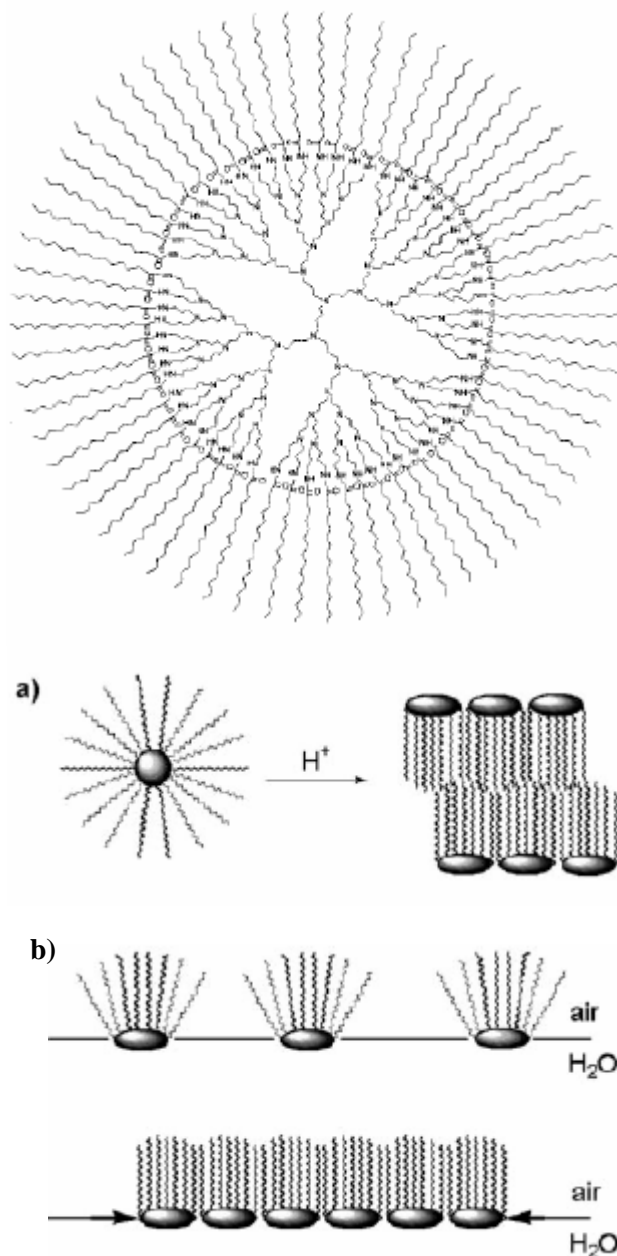
### 2.4.3 Supramolekulární chemie dendrimery

Protože dendrimery můžeme pokládat za „normální“ organické molekuly, lze je na základě jejich promyšleného designu použít jako stavební bloky pro konstrukci složitějších supramolekulárních systémů s využitím nekovalentních interakcí.

Řada supramolekulárních dendrimerních systémů je založena na vodíkových vazbách, které jsou z hlediska designu nejsnáze využitelné díky značné směrovosti interakcí. Podobné systémy obvykle vycházejí ze segmentů, jejichž supramolekulární chování je již dobře známo z nedendritické chemie.

Zajímavé chování bylo pozorováno v případě poly(propylenamin)ových dendrimery nesoucích na periferii dlouhé alkylové skupiny (Obr. 2.4.3). Tyto látky se chovají jako unimolekulární inverzní micely. Zajímavý jev ovšem nastává v kyselém vodném prostředí, kdy dochází k protonizaci vnitřku dendrimery (velké množství terciálních aminů). Ten se stává vysoce hydrofilní a snaží se „utéct“ do vodného prostředí, zatímco dlouhé alkyly se snaží o pravý opak – molekula se snaží sebe samu

obrátit naruby. Výsledkem jsou velké tvarové změny původně sférického tvaru molekul, což vede ke vzniku deformovaných dendrimerů, které se spontánně shlukují za vzniku dvojité vrstvy umožňujících „schování“ hydrofobních alkylů (Obr. 2.4.3 a)). Podobně se zmíněné deriváty chovají na rozhraní voda-vzduch, kde deformované struktury vytvářejí molekulární monovrstvy na povrchu vody s alkylly směřujícími do vzduchu. Tímto chováním tedy připomínají klasické molekuly tenzidů. [8]



Obr. 2.4.3: Amfifilní chování dendrimerů na bázi poly(propylenaminu) [8]

## 2.4.4 Dendrimery v medicíně

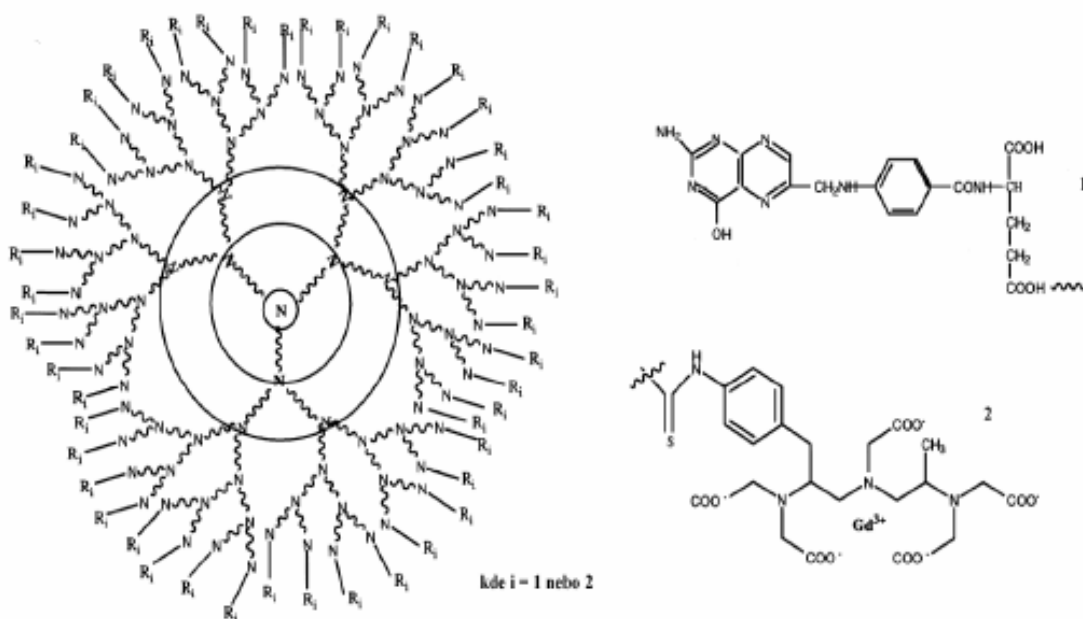
Vzhledem ke svým vlastnostem jako je definovaná velikost, přítomnost vnitřních volných prostorů a mnohačetný výskyt funkčních skupin na periferii, popř. uvnitř kaskádovité struktury dendrimera, jsou tyto látky ideálními syntetickými analogy takových složitých biologických struktur, jako jsou proteiny, enzymy nebo viry. Díky relativně snadné chemické opracovatelnosti slibují dendrimery řadu zajímavých aplikací v medicíně.

### Využití v diagnostice a therapeutice

Jako příklad může sloužit struktura, kde jsou na dendritický skelet vázány molekuly karboranu. Látka byla velmi úspěšně zkoušena v neutronové zachytové terapii (*neutron capture therapy*), dovolující neinvazivní léčení některých zhoubných nádorů. Dendrimer nese velký počet atomů bóru, které slouží k samotnému zachytu neutronů, a obsahuje -SH funkční skupinu, kterou lze připojit např. k příslušné protilátce a tím dosáhnout požadované selektivity vůči rakovinným buňkám.

### Využití v NMR imagingu

Jde o metody sloužící k zobrazení orgánů, krevního řečiště a tkání bez nutnosti invazivního zásahu do organismu. K tomuto účelu se používají kontrastní činidla, kterými jsou obvykle paramagnetické komplexy iontů těžkých kovů (gadolinium), které zkracují relaxační doby molekul vody v organismu a tím zlepšují ostrost a kontrast zobrazení. Zatímco monomerní komplexy gadolinia velmi rychle difundují ven z krevního řečiště, dendritické struktury (Obr. 2.4.4) jsou v tomto směru neobyčejně stálé. Oproti podobným pokusům s polymerními nosiči ovšem není problém s jejich konečným odstraňováním z organismu. [8]



Obr. 2.4.4: Ukázka dendrimery používaného jako kontrastní látka v NMR imagingu [8]

Co se týče dodávky léku v živém organismu, použití dendrimerních léků závisí na jejich farmakokinetice, stabilitě molekuly a neimugenosti (pokud jsou myšleny jako vakcína). Hlavní požadavky pro použití a návrh dendrimerů jako léků pro živý organismus zahrnují následující:

- zavedení rovnováhy mezi požadovaným biologickým účinkem a toxickým účinkem dendrimerů
- vymezení optimální velikosti tak, aby měl dendrimerní lék správnou vaznou afinitu a prostorové rozměry pro interakce s receptory, a aby mohl proniknout fyziologickými bariérami a buněčnými membránami
- zajištění optimální vícemocnosti k dosažení afinity potřebné pro lék a k ovlivnění jak dendrimer přijme jeho cíl
- poskytování dendrimerních léků rozpustných ve fyziologických podmínkách pH a iontové síly
- adekvátní stabilizace dendrimerního léku, aby potřebný čas vydržel v důležitých místech v těle [18]



#### 2.4.4.1 Bio-propustnost dendrimerů

Schopnost dendrimerů proniknout různými bio-bariérami je závislá na specifické funkci bio-bariér a také na schopnosti proniknout epiteliální (výstelkovou) vrstvou buněk a krevní tkáňovou bariérou (endoteliální tkáň). Činidla obíhající v krvi se mohou dostat do tkáně pasivním rozptylem přes průduchy v tkáních, které jsou propustné pro makromolekuly, např. proteiny, sacharidy atd.

Epiteliální i endoteliální povrchové buňky jsou negativně nabitě a sestavené do buněčných sítí. Interakce např. s kationaktivním nebo anionaktivním dendrimerem může do značné míry podléhat elektrostatickým silám. [18]

Přenos léku nebo doručení genu do buněk, přenosová účinnost tj. propustnost membrány pro gen nebo lék z nosiče by měla být vysoká. Doprava napříč buněčnou membránou by měla zabezpečit průchod léku nebo genu bez toho, aby se buňka rozpadla. Komplexy dendrimer-DNA prostoupí buněčnou membránou s menším rozkladem membrán a menším poškozením buněk. [19] Výzkumy ukázaly, že nejlepší účinnost přenosu je získána u nižších generací dendrimerů (G2). [20] To může být vysvětleno vyšší flexibilitou nižších generací oproti vyšším, které mají větší tendenci tvořit díry v membráně. [18]

#### 2.4.4.2 Bio-distribuce dendrimerů

Struktura a rozměr molekuly dendrimeru jsou rovněž důležité faktory v tom, jak se v těle dendrimery distribuují. Zpravidla by lékařsky aplikovaná molekula měla mít molekulovou hmotnost větší než  $3,32 \cdot 10^{-23}$  kg, aby mohla působit jako krevní činitel, který zůstává v oběhu po dlouhou dobu. Na druhou stranu by měla být molekula menší než  $6,64 \cdot 10^{-23}$  kg, aby se byla schopna vyloučit přes ledviny, které jsou preferovanou vylučovací cestou. [21]

Polykationaktivní druhy mohou obecně představovat zdravotní riziko pro organismus pro jejich cytotoxicitu (škodlivost pro buňky), mimo to opatrnost by měla

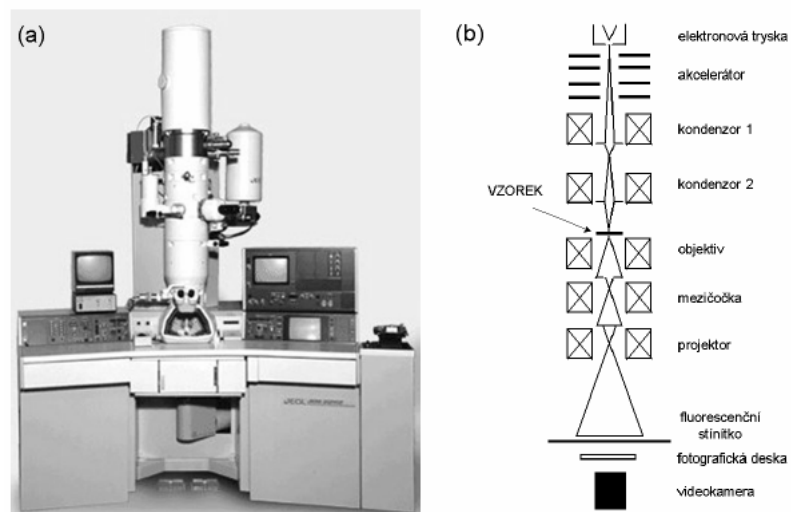
být věnována dodávce těchto sloučenin do organismu, např. polykationaktivní sloučeniny dodávané přes plíce jsou známé tvorbou prudkého plicního edému a vysoké úmrtnosti u krys. [22] Také povaha povrchových skupin velmi ovlivňuje distribuci dendrimery v těle. Počáteční studie na PAMAM dendrimerech majících kationaktivní povrchové skupiny zjistily, že tento typ dendrimerů byl převážně vylučován skrz ledviny močí, vysoká generace PAMAM dendrimery (G7) je z těla rychle vyčištěna přes ledviny. [23]

## **2.5 Druhy metod pro pozorování dendrimerů**

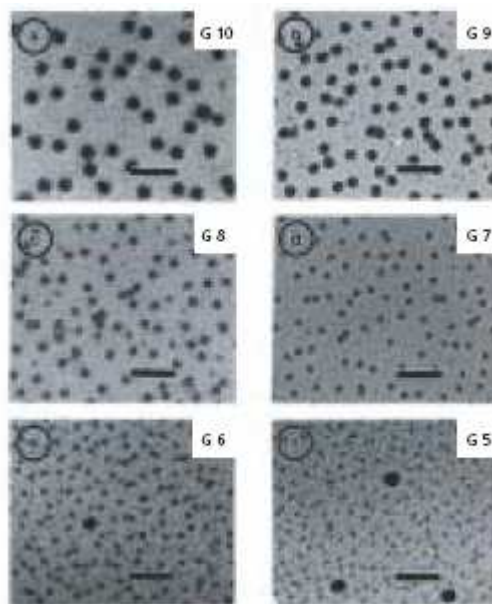
### **2.5.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)**

Transmisní elektronovým mikroskop (TEM) je v podstatě analogie optického mikroskopu, tak jak jej znáte z biologických praktik. Rozdíl je pouze v tom, že místo světelného paprsku používáte paprsek elektronový, a místo skleněných čoček používáte čočky elektromagnetické, což umožňuje zvýšení rozlišení ze 300 nm u optického mikroskopu na 0.2 nm u TEM. Další výhodou TEM je možnost využití elektronové difrakce a prvkové analýzy při charakterizaci fázového složení vzorků, a to vše z oblastí o velikosti pouze několika nanometrů ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). [24]

Elektrony produkované elektronovou tryskou a urychlené pomocí akcelérátoru procházejí nejprve osvětlovací soustavou složenou většinou ze dvou kondenzorů, dopadají na studovaný vzorek a vstupují do zobrazovací soustavy, která zvětšuje obraz vytvořený objektivovou čočkou a promítá ho na fluorescenční stínítko, fotografickou desku či na videokameru. Celý prostor chodu elektronového svazku je soustavně čerpán na vysoké vakuum, aby elektrony nebyly rozptylovány na molekulách plynů. [25]



Obr. 2.5a: Transmisní elektronový mikroskop: (a) přístroj, (b) schéma tubusu [25]

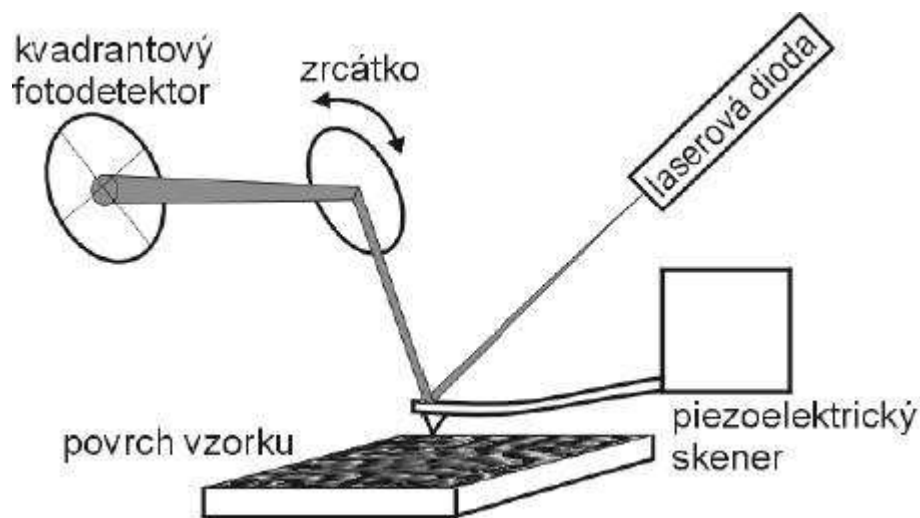


Obr. 2.5b: Transmisní elektronová mikroskopie PAMAM dendrimerů generace 5 – 10 (délka vyznačené čáry je 50nm) [1]

## 2.5.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Zobrazení nevodivých i vodivých povrchů v atomárním rozlišení umožňuje mikroskopie atomárních sil (AFM). Principem této techniky je měření silových interakcí mezi povrchem vzorku a hrotem umístěným na konci pružného raménka, které

musí mít velmi malou tuhost, aby bylo možné registrovat působení odpuzivých i přitažlivých atomárních sil. [26]

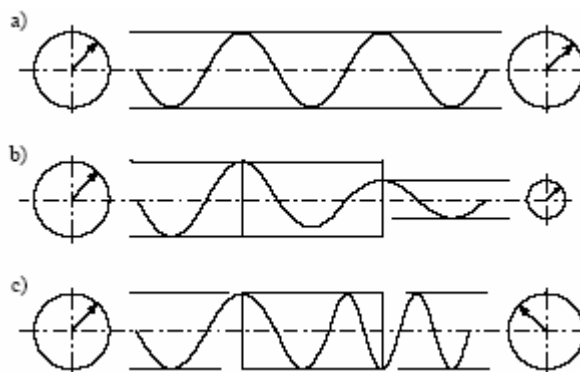


Obr. 2.5c: Nejčastější způsob detekce pomocí AFM [27]

### 2.5.3 Metoda fázového kontrastu

Fázový kontrast je při mikroskopování jeden z jevů, které zlepšují obraz málo kontrastních preparátů. Využívá se jej také tam, kde preparát obsahuje části s různou optickou hustotou.

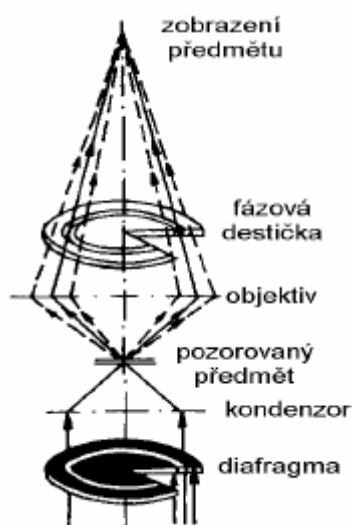
**Lidské oko není schopné registrovat změnu fází – registruje pouze změnu intenzity (Obr.2.5d).**



Obr. 2.5d: Fázový posun světelného paprsku: a) normální průchod světelného paprsku, b) změna intenzity světla (útlum), c) změna fáze – intenzita zůstává na stejné úrovni, fáze se mění [28]

Efektu se dosáhne zavedením tzv. **fázové destičky** do optického systému mikroskopu, která způsobí fázové zpoždění určité části světla. Fázová destička se zavádí do horní ohniskové roviny objektivu, do míst vedlejších ohybových maxim.

Dalšího zvýšení kontrastu se docílí oslabením neodchýlených paprsků. Oslabuje se maximum paprsků přicházejících z oblasti štěrbin a zároveň paprsků přicházejících z oblasti pruhů (Obr. 2.5e). Obojí neodchýlené paprsky procházejí stejným místem horní ohniskové roviny objektivu, kam se vkládá slabě absorbující destička, která sousedí s fázovou destičkou. Při pozorování s fázovým kontrastem se rozdíl indexů lomu projevuje jako rozdíl světlosti obou prostředí. [28]



Obr. 2.5e: Uspořádání optických částí při fázovém kontrastu [28]

## 2.5.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

Tato metoda umožňuje plastické zobrazení buněk a jejich povrchových částí.

Princip metody:

Po buňce se pohybuje na způsob řádků úzký svazek primárních elektronů. Každý bod buňky, který je jimi zasažen, vysílá sekundární elektrony, rentgenové, světelné a jiné druhy záření. Druh a intenzita tohoto sekundárního záření závisí na složení objektu v místě zásahu a je využívána k řízení světelnosti odpovídajícího obrazového bodu na obrazovce monitoru. Obraz tedy vzniká postupně prostřednictvím řádkovacího rastru (odtud řádkovací nebo-li rastrovací EM). [29]

## 2.6 Hydrofilní úprava

### 2.6.1 Úvod do problematiky

Účelem hydrofilní úpravy je zvýšit smáčivost textlie. Toho lze docílit zvýšením povrchového napětí tkanin či pletenin.

Chování materiálů při působení vody je do značné míry ovlivněno i nasákavostí a vzlínavostí:

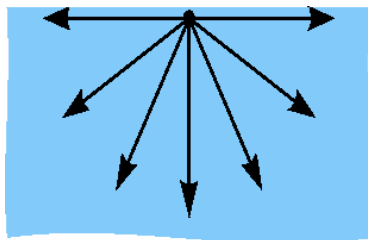
**Nasákavost** je schopnost plošné textlie přijímat a fyzikálně vázat vodu při ponoření za stanovené teploty a času. Určuje se z hmotnostního přírůstku.

**Vzlínavost** je schopnost plošné textlie přijímat vodu kapilárním nasáváním. Stanovuje se na svisle zavěšeném vzorku, jehož spodní část je ponořena do vody. Vyjadřuje se výškou navzlínání vody v mm po 30 minutách [30].

### 2.6.2 Smáčivost vláken

Přírodní vlákna mají dobrou schopnost přijímat vodu. Odstraněním tuků a vosků z vláken se tato schopnost ještě zvyšuje. Syntetické vlákna sorbují vodu jen v malé míře. [30]

Na povrchu vláken je fázové rozhraní mezi pevnou látkou a plynem, nebo mezi kapalinou a plynem. Povrch kapaliny se snaží zaujmout co nejmenší plochu. To je způsobeno povrchovým napětím (Obr. 2.6.2a). Čím větší je povrchové napětí, tím kulatější je kapička kapaliny. [31]



Obr. 2.6.2a: Schéma přitažlivých sil působících na částici v povrchové vrstvě.

Odpudivé síly nejsou znázorněny. [31]

Kritériem hydrofobnosti nebo hydrofilnosti mezi povrchem textilie a kapalinou tvoří kontaktní úhel  $\theta$ . Aby se materiál nesmáčel, musí být jeho povrchové napětí větší než povrchové napětí vody [30].

Povrchové napětí lze charakterizovat Youngovou rovnicí podle Obr. 2.6.2b:

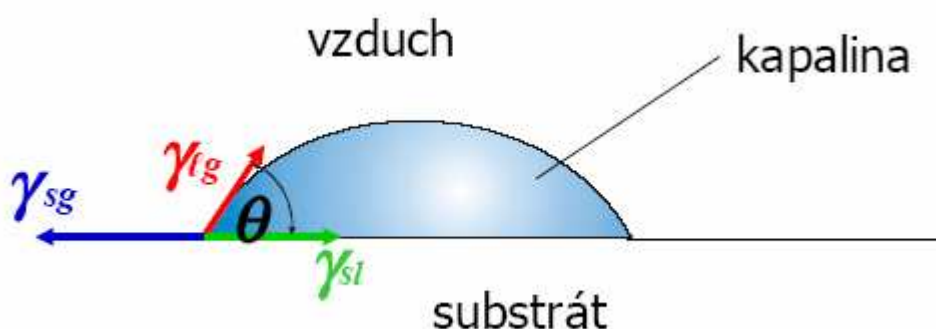
Pro rovnovážný stav platí:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (3)$$

$\gamma_{sg}$  .....mezifázové napětí na rozhraní pevná látka – plyn [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

$\gamma_{sl}$  .....mezifázové napětí na rozhraní pevná látka – kapalina [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

$\gamma_{lg}$  .....mezifázové napětí na rozhraní kapalina – plyn [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]



Obr. 2.6.2b: Znázornění kontaktního úhlu [32]

Pokud je  $0 < \theta < 90^\circ$  jedná se o hydrofilní povrch, a pokud je  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  jedná se o hydrofobní povrch. [32]

## 2.6.3 Hodnocení hydrofobních úprav

### 1. Stanovení savosti plošných textilií vůči vodě – Postup vzlínáním

Savost vzlínáním je schopnost plošné textilie přijímat vodu, která vniká do plošných textilií působením kapilárních sil. Udává se v mm za určitý časový úsek.

Podstata zkoušky: Klimatizované vzorky se upevní na rámeček. Miska se zkušební kapalinou o teplotě  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  se nastaví tak, aby byl konec vzorku ponořen do kapaliny a nechá se vzlínat. Po uplynutí stanovené doby se na měřítkách odečte výška vzlínání. [33]

### 2. Savost plošných textilií – Stanovení nasákavosti

Nasákavost je schopnost plošných textilií přijímat a fyzikálně vázat vodu při ponoření za stanovené teploty a doby. Vyjadřuje se v procentech.

Podstata zkoušky: Klimatizované vzorky se po zvážení ponoří za definovaných podmínek do destilované vody předepsané teploty. Po uplynutí stanovené doby se vzorky vyjmou, nechá se z nich okapat přebytečná voda a znovu se zváží. Z rozdílu obou hmotností se vypočítá nasákavost. [34]

## 2.7 Antistatická úprava

Syntetické a směsové materiály jsou hydrofobnější než materiály z přírodních vláken a díky tomu často negativně ovlivňují textilní zpracování a užité vlastnosti textilních výrobků.

Průvodním znakem nízké hydrofobity vláknотvorných polymerů je zvýšená tendence materiálů elektrostaticky se nabíjet. Elektrostatický náboj na povrchu textilií a vláken se nejčastěji projevuje zvýšenou reaktivitou na povrchu, přitahováním prachových nečistot, elektrickými výboji. [30]



## 2.7.1 Vznik elektrostatického náboje

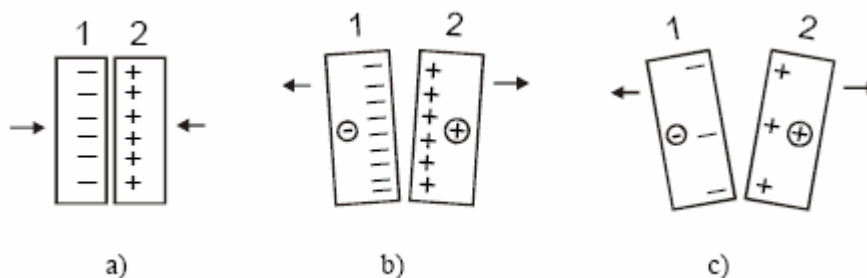
Pro vysvětlení podstaty vzniku a potlačení tvorby elektrostatického náboje byla vypracována řada teorií. Základní poznatky je možno shrnout následovně:

- Elektrostatický náboj vzniká třením textilie jako důsledek stavu nedostatku či přebytku elektronů v povrchových vrstvách atomů textilie.
- Procesy probíhající při tření lze rozdělit na:
  - rovnovážné – vznik elektrické dvojvrstvy a mechanické dělení
  - kinetické – (nezávislé na kontaktním potenciálu), které se vysvětlují tím, že ve styčných bodech obou povrchů vznikají na mikroskopických nerovnostech místní teploty, což vede k teplotní difúzi pohyblivých částic z teplých míst do okolí
  - piezoelektrické a elektrické – probíhají podobně jako v krystalech.

Předpokládá se, že při tření textilií dochází k uplatnění všech těchto procesů, které mají za následek vznik elektrostatického náboje.

Relativně jednoduchá a prakticky ověřená je teorie vycházející ze sto let staré Helmholtzovy teorie elektrické dvojvrstvy.

Při těsném kontaktu dvou těles dochází na jejich rozhraní k přestupu elektronů, který závisí na přestupní energii elektronů. Ve smyslu této zjednodušené představy putují elektrony z látky s malou vstupní energií elektronů k látce s velkou vstupní energií elektronů a nabíjejí ji negativně. [35]



Obr. 2.2.1: Výstupní energie elektronů [36]

Na obr. 2.2.1 a) je výstupní energie elektronů tělesa 2 menší než tělesa 1, takže elektrony vystupují z tělesa 2 na těleso 1, čímž se těleso 2 na rozhraní nabíjí kladně

a těleso 1 záporně. S tím je spojen vznik *elektrické dvojvrstvy*. Ve druhé fázi se od sebe tělesa oddělují, přičemž dochází k růstu napětí (obr. 2.2.1 b)). V dalším průběhu oddalování těles dochází k vyrovnání náboje mezi nabitými vrstvami výbojem jiskrou. K takovému efektu dojde např. při svlékání prádla ze syntetických vláken (obr. 2.2.1 c)). [36]

Plošná hustota povrchového náboje závisí na druhu materiálu, které se dotýkají a na vlastnostech povrchů (drsnost, absorpční schopnosti, struktura povrchových vrstev) a na vlastnostech prostředí (teplota, relativní vlhkost vzduchu, obsah ionizovaných částic ve vzduchu atd.). [30]

### Odpor

Podle velikosti elektrických odporů oddělujících se těles může dojít přes poslední společné kontaktní místo k vyrovnání náboje, jehož časový průběh se bude řídit vztahem:

$$\tau = R \cdot C \quad (4)$$

kde  $\tau$  .... je vybíjecí čas [s]

$R$  .... odpor [ $\Omega$ ]

$C$  .... kapacita [F]

Dosadíme-li do tohoto vztahu za kapacitu podíl  $Q/U$ , získáme vztah pro zpětný tok náboje při dělení:

$$Q = \tau \cdot \frac{U}{R} \quad (5)$$

kde  $Q$  .... je náboj [A.s]

$U$  .... napětí [V].

Z toho je zřejmé, že při vysoké rychlosti dělení (krátké nabíjecí časy) nebo vysokých odporech, dochází k nepatrnému vyrovnání náboje, tedy ke značnému nabíjení. Naopak při nízkých rychlostech dělení (dlouhé vybíjecí časy) nebo nízkých odporech, je tendence k vyrovnání náboje vysoká a nabíjení je nepatrné. K nabíjení může docházet jen tehdy, když alespoň jedno těleso účastnící se tření, vykazuje velmi vysoký odpor.

Povrchové odpory textilních vláken při 23°C a 65% relativní vlhkosti [37]

Vlákno	Povrchový odpor [ $\Omega$ ]	Rovnovážný obsah vlhkosti [% hmot.]
Viskóza	$1 \cdot 10^7$	12
Bavlna	$1 \cdot 10^8$	8
Acetát	$1 \cdot 10^{12}$	6
Polyamid	$1 \cdot 10^{12}$	4
Polyakrylonitril	$1 \cdot 10^{14}$	1
Polyester	$1 \cdot 10^{16}$	0,4
Polypropylen	$1 \cdot 10^{15}$	< 0,1

Elektrostatický náboj a jeho tvorbu lze snížit:

1. Aplikací antistatického prostředku, aviváže na povrchu vláken – povrchovou úpravou vláken.
2. Uzemněním části strojů nebo ionizací okolního vzduchu -  $\alpha$ -záření

Nejosvědčenějším způsobem je povrchová úprava, kde se při zpracovatelských manipulacích popř. užívání u spotřebitele pomocí vhodného prostředku, zamezí tvorbě elektrostatického náboje. Antistatický prostředek musí vytvořit na povrchu textilie vrstvu, která funguje částečně jako vnější povrchový vodič, částečně jako dielektrikum. Ideální antistatický prostředek pro povrchovou úpravu textilií musí zabezpečit:

- zvýšení elektrické vodivosti povrchu vláken
- zvýšení hodnoty dielektrické konstanty na povrchu vláken a ovlivnit nábojem vytvořené elektrické pole
- změnu výstupní práce elektronů a elektronové afinity povrchu
- zvýšení mazací schopnosti a snížení koeficientu tření. [38]

### 2.7.2 Dočasná antistatická úprava

Účinek antistatik (součásti preparací, masticích olejů, avivází, atd.) závisí do značné míry na druhu vlákna, ostatních složkách pomocného prostředku a způsobu použití. Jako nejdůležitější produkty se používají následující skupiny látek:

soli organických a anorganických kyselin  
polyalkoholy  
polyethylenglykoly  
tenzidy všech tříd  
polyelektrolyty [38]

### 2.7.3 Trvalá antistatická úprava

I když existují přípravky, jejichž účinek je při praktickém používání a ošetřování textilie vysoký, přesto je nutno zdůraznit, že účinnost i těch nejlepších přípravků při opakovaném praní, čištění nebo šamponování klesá.

Trvalou antistatickou úpravu textilií z chemických vláken lze zabezpečit:

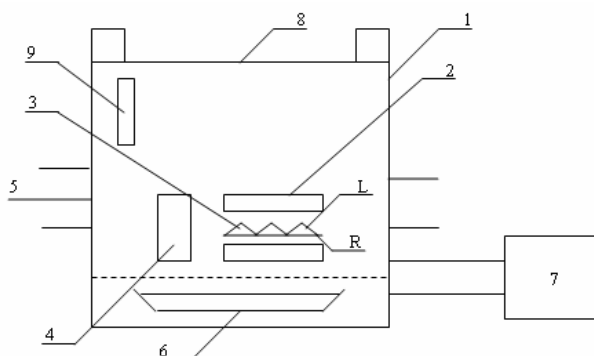
1. chemickou modifikací vláknotvorného polymeru nebo zpracováním antistatika do hmoty vlákna
2. chemickou modifikací povrchu vlákna
3. nanesením antistaticky účinných substancí, které chemicky reagují s vláknem
4. vytvoření nerozpustných, antistaticky účinných filmů na povrchu vlákna

Všechny doposud v praxi používané postupy spočívají na vytvoření nerozpustné, antistaticky účinné vrstvy na vlákne, kterou je možno vytvořit:

- nanesením polymerních, vodorozpustných produktů obsahujících aniontové nebo kationtové skupiny na vlákna a jejich fixaci při zvýšených teplotách a působením tenzidů s opačnou polaritou. Polymer a tenzid s opačnou polaritou může být aplikován za přítomnosti emulgátorů jednoláznovým postupem.
- prostorovým zesítním zbotnalých substancí prostřednictvím reaktivních skupin za vzniku nerozpustných, dobře vodivých filmů na vláknech. [38]

## 2.7.4 Hodnocení antistatické úpravy

Účinnost a kvalita antistatické úpravy se posuzuje nejčastěji na základě měření změn povrchových elektrických odporů textilií za definovaných podmínek (především za definování relativní vlhkosti vzduchu a s tím související rovnovážné vlhkosti měřeného vzorku). Výsledné hodnoty se udávají v ohmech. Měření se provádí na přístrojích pro měření elektrických odporů dielektrik např. na přístroji Tesla BM 283 apod. [35]



Legenda:

- |                                                |                                               |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1 – klimatizovaná, hermeticky uzavřená komora  | 7 - teraohmmetr                               |
| 2 – měřicí elektrody                           | 8 – těsněné víko pro vkládání vzorků          |
| 3 – měřená textilie                            | 9 – čidlo měření teploty a relativní vlhkosti |
| 4 – držáky pro ukládání vzorků                 | L – líc textilie                              |
| 5 – flexibilní vstupy pro manipulaci se vzorky | R – rub textilie                              |
| 6 – klimatizační médium                        |                                               |

Obr. 2.2.4: Zařízení pro měření antistatických parametrů plošných substrátů [38]

## 2.8 Program HyperChem

Jde o program pro modelování a simulaci chemických struktur.

HyperChem je důmyslné molekulové modelování, které je známé svou kvalitou, flexibilitou a snadností použití. Spojuje 3D vizualizaci a animaci s množstvím chemických výpočtů, molekulovými mechanismy a dynamikou.



Jsou zde zahrnuty simulace proteinů, molekul v magnetických polích, výpočty struktur, spektra, rychlostní konstanty a mnoho dalšího. HyperChem je vhodný pro makromolekuly stejně jako pro malé molekuly. [39]

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Cíl diplomové práce

Cílem této diplomové práce je syntéza dendrimerů s různými koncovými skupinami, jejich aplikace na textilní materiál a testování těchto úprav. Dále strukturu vyrobených dendrimerů simulovat v programu pro modelování molekul.

#### 3.2 Použitý materiál

Textilní materiály, které jsou použity k experimentům, jsou:

- **Doprovodná tkanina z polypropylenové stříže**  $125 \pm 5 \text{ g/m}^2$

ČSN 80 0109

Vazba: plátňová P  $\frac{1}{1}$

Dostava: Osnova:  $225 \pm 6 \text{ nt/10 cm}$

Útek:  $150 \pm 4 \text{ nt/10 cm}$

Jemnost příze: Osnova i útek: čm 68x2 (15 tex x 2)

Zákruty příze: Osnova i útek: Z 700, S 700

Bělost: min. 75%

Charakterizace: odolnost proti chemikáliím, velmi dobrá pevnost v oděru, minimální navlhavost, nízký sklon k nabíjení statickou elektřinou a ke žmolkování

- **Doprovodná tkanina z polyesterové stříže**  $165 \pm 5 \text{ g/m}^2$

ČSN 80 0108

Vazba: plátňová P  $\frac{1}{1}$

Dostava: Osnova:  $21 \pm 2\%$

Útek:  $18 \pm 2\%$

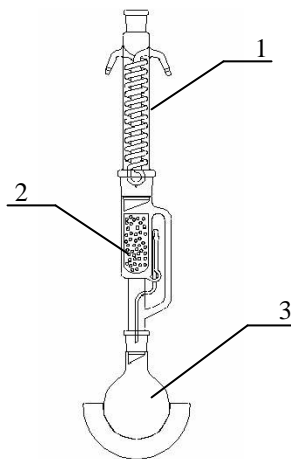
Jemnost příze: Osnova i útek: 20 tex x 2

Zákruty příze: Osnova i útek: Z 800 jednoduchá, S 450 skaná

Bělost: min. 70%

Charakterizace: vysoká odolnost na světle, vůči povětrnosti a mikroorganismům,  
nízká navlhavost

Všechny textilie byly nejprve vyčištěny praním ve vodné lázni při teplotě blízké se varu po dobu 10 minut a usušeny. Následovala extrakce (5 cyklů) textilií chloroformem v Soxhletově extraktoru. Z extrahovaných vzorků se nechalo vypchat rozpouštědlo a poté se zbytky rozpouštědla odstranily sušením.



Obr. 3.2: Zařízení pro extrakci (1-chladič, 2-Soxhletův extraktor, 3-kulatá baňka) [40]

### 3.3 Seznam chemikálií

- |                 |                      |                                    |
|-----------------|----------------------|------------------------------------|
| ▪ Ethylendiamin | Vzorec:              | $C_2H_8N_2$ ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ) |
|                 | Hustota:             | $\rho = 0,899 \text{ g/ml}$        |
|                 | Molekulová hmotnost: | $M_r = 60,1 \text{ g/mol}$         |
|                 | Číslo CAS:           | 107-15-3                           |
|                 | Čistota:             | $\geq 99\%$                        |
| ▪ Methylakrylát | Vzorec:              | $C_4H_6O_2$ ( $CH_2=CHCOOCH_3$ )   |
|                 | Hustota:             | $\rho = 0,956 \text{ g/ml}$        |
|                 | Molekulová hmotnost: | $M_r = 86,09 \text{ g/mol}$        |
|                 | Číslo CAS:           | 96-33-3                            |
|                 | Čistota:             | $\geq 99\%$                        |
| ▪ Methanol      | Vzorec:              | $CH_3OH$                           |
|                 | Hustota:             | $\rho = 0,791 \text{ g/ml}$        |





- |                                  |                      |                                                                             |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 32,04 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 67-56-1                                                                     |
|                                  | Čistota:             | min. 99,5%                                                                  |
| ▪ <b>Ethanol</b>                 | Vzorec:              | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )        |
|                                  | Hustota:             | $\rho = 0,97 \text{ g/ml}$                                                  |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 46,07 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 64-17-5                                                                     |
|                                  | Čistota:             | 100%                                                                        |
| ▪ <b>Butanol</b>                 | Vzorec:              | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ) |
|                                  | Hustota:             | $\rho = 0,81 \text{ g/ml}$                                                  |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 74,12 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 71-36-3                                                                     |
|                                  | Čistota:             | $\geq 99\%$                                                                 |
| ▪ <b>Tetrahydrofuran</b>         | Vzorec:              | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$                                              |
| (THF)                            | Hustota:             | $\rho = 0,889 \text{ g/ml}$                                                 |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 72,11 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 109-99-9                                                                    |
| ▪ <b>Hydroxid lithný</b>         | Vzorec:              | $\text{LiOH}$                                                               |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 23,95 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 1310-65-2                                                                   |
|                                  | Čistota:             | 100%                                                                        |
| ▪ <b>Kyselina sírová</b>         | Vzorec:              | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                                     |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 98,08 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 7664-93-9                                                                   |
|                                  | Čistota:             | 1M                                                                          |
| ▪ <b>Kyselina chlorovodíková</b> |                      |                                                                             |
|                                  | Vzorec:              | $\text{HCl}$                                                                |
|                                  | Hustota:             | $\rho = 1,2 \text{ g/ml}$                                                   |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 36,46 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 7647-01-0                                                                   |
| ▪ <b>Chlorid sodný</b>           | Vzorec:              | $\text{NaCl}$                                                               |
|                                  | Molekulová hmotnost: | $M_r = 58,44 \text{ g/mol}$                                                 |
|                                  | Číslo CAS:           | 7647-14-5                                                                   |

	Čistota:	100%
▪ <b>Ethylacetát</b>	Vzorec:	$C_4H_8O_2$
	Hustota:	$\rho = 0,902 \text{ g/ml}$
	Molekulová hmotnost:	$M_r = 88,11 \text{ g/mol}$
	Číslo CAS:	141-78-6
▪ <b>Síran sodný</b>	Vzorec:	$Na_2SO_4$
	Hustota:	$\rho = 2,68 \text{ g/ml}$
	Molekulová hmotnost:	$M_r = 142,04 \text{ g/mol}$
	Číslo CAS:	7757-82-6
▪ <b>Lauryl akrylát</b>	Vzorec:	$CH_2=CHCOOC_{12}H_{25}$
	Hustota:	$\rho = 0,875 \text{ g/ml}$
	Molekulová hmotnost:	$240,38 \text{ g/mol}$
	Číslo CAS:	2156-97-0
	Čistota:	90%

### 3.4 PAMAM dendrimery – laboratorní příprava

#### 3.4.1 Syntéza PAMAM dendrimerů se 4-mi koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 0,5) [41]

##### Použité chemikálie:

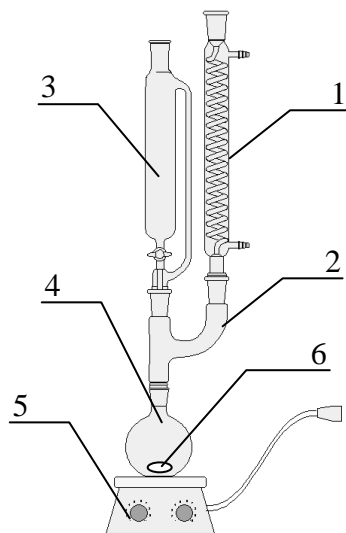
- Ethylendiamin (20 g; 0,333 mol)
- Methylakrylát (143 g; 1,66 mol)
- Methanol (300 ml)

##### Aparatura:

kulatá baňka 500 ml, magnetické míchadlo, zpětný chladič, ventil překapávání, Y nástavec, vakuová odparka

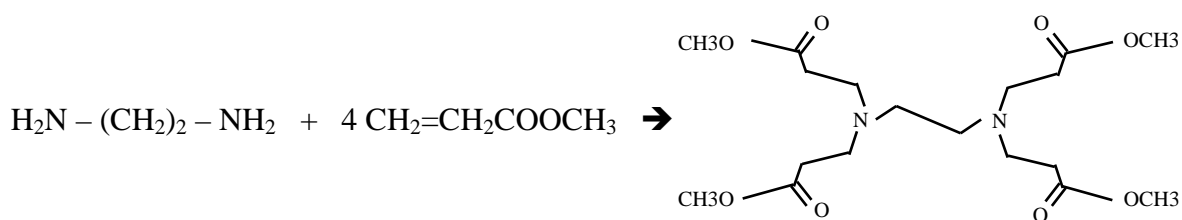
### Postup:

V 500 ml baňce se smíchalo 300 ml methanolu s 22 ml ethylendiaminu za stálého míchání magnetickým míchadlem. Následně bylo po kapkách přidáno 150 ml methylakrylátu za chlazení zpětným chladičem (silně exotermní reakce).



Obr. 3.4.1: Aparatura pro překapávání a chlazení kreslená v programu ChemSketch: 1. chladič, 2. Y nástavec, 3. překapávací nálevka, 4. kulatá baňka, 5. magnetické míchadlo, 6. míchadélko

Tato reakce byla míchána 12 hodin a nadbytek činidla a rozpouštědla byl z roztoku odstraněn pomocí vakuové odparky.



Dendrimer 0,5

Výpočet teoretického výnosu:

$$m_{D0,5} = m_{EtDA} \cdot \frac{M_{D0,5}}{M_{EtDA}} = 20 \cdot \frac{405}{60} = 135 \text{ g} \quad (9)$$

$m_{D0,5}$ .....hmotnost dendrimera 0,5 [g]

$m_{EtDA}$ .....hmotnost ethylendiaminu [g]

$M_{D0,5}$ .....molekulová hmotnost dendrimera 0,5 [g/mol]

$M_{EtDA}$ .....molekulová hmotnost ethylendiaminu [g/mol]

Výnos dendrimery připraveného touto reakcí činí po zvážení 116,7 g. Teoretický výnos je 135 g.

### 3.4.2 Syntéza PAMAM dendrimerů s 8-mi koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 1,5) [41]

#### Použité chemikálie:

- Dendrimer 0,5 (20 g; 49,5 mmol)
- Ethylendiamin (223 g; 3,71 mol)
- Methylakrylát (33 g; 0,387 mol)
- Butanol (500 ml)
- Methanol (700 ml)

#### Aparatura:

kulatá baňka 2 l a 250 ml, odměrný válec, magnetické míchadlo, zpětný chladič, ventil překapávání, Y trubice, vakuová odparka, membránová pumpa, digitální manometr, termoska s vymrazovací lázní, vymrazovák, vakuová aparatura, laboratorní stojan, zvedáček, lázeň se silikonovým olejem, jádro s ventilem, laboratorní stojan, měřič a regulátor teploty lázně, tuk na zábrusy, alobal



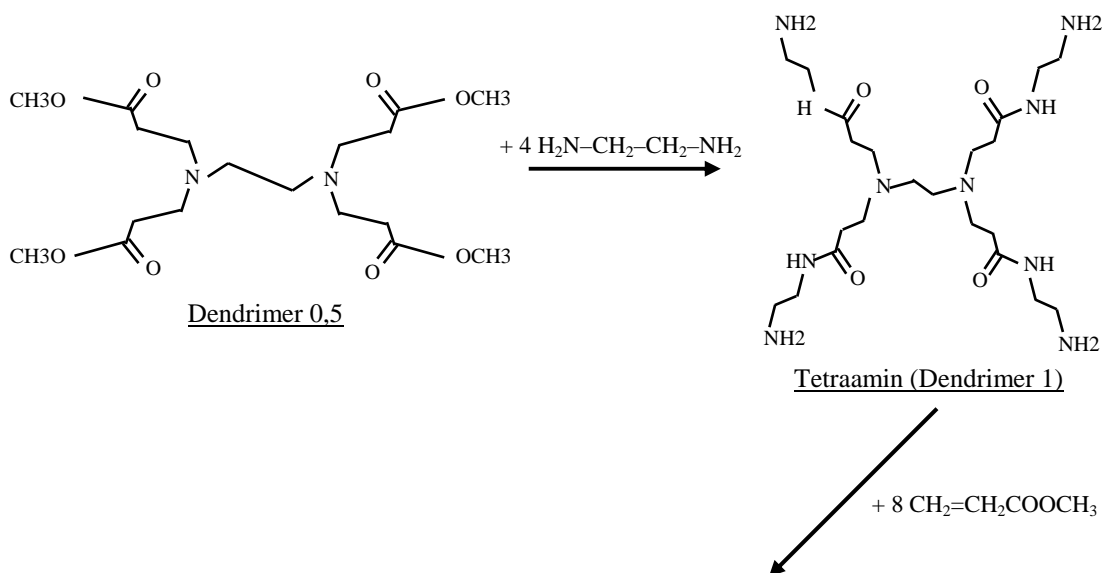
Obr. 3.4.2: Vakuová odparka [42]

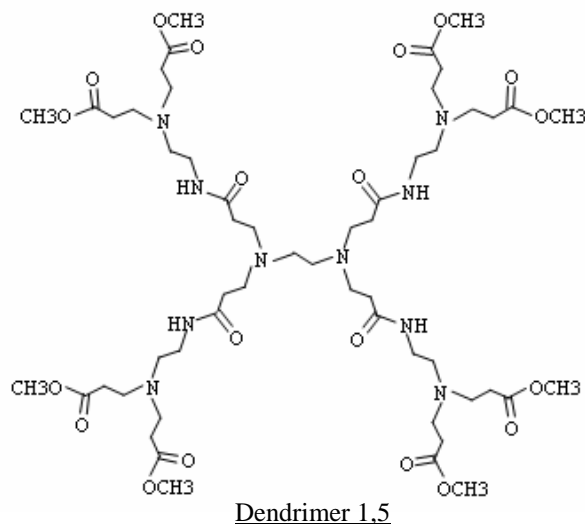
Postup:

Do baňky o objemu 2 l se smíchalo 248 ml ethylendiaminu s 500 ml methanolu a nechalo míchat. Do baňky o objemu 250 ml se smíchalo 20 g dendrimera (viz. 4.3.1.) s 200 ml methanolu. Roztok dendrimera se přikapával k míchanému roztoku ethylendiaminu. Výsledný roztok byl míchán při pokojové teplotě po dobu 2 dnů (v předpisu 5 dnů).

Přebytek nezreagovaného ethylendiaminu a methanolu se odstranil ve vakuové odparce (teplota lázně 40°C). Pro lepší odstranění ethylendiaminu byl následně použit butanol (reaguje s ethylendiaminem a vylučuje ho). Butanol byl dále odebrán ve vakuu. Tato procedura byla několikrát opakována (přidání/ odstranění butanolu) do úplného odstranění nezreagovaného ethylendiaminu. Vzniklý surový produkt tetraaminu byl použit v následujícím kroku bez dalšího čištění (finální zbytek butanolu zůstal).

Ke 20 g tetraaminu se přimíchalo 300 ml methanolu a následně se po kapkách přidalo 34,5 ml methylakrylátu za stálého míchání magnetickým míchadlem a za zpětného chlazení (viz. Obr. 3.4.1). Míchalo se 12 hodin. Nadbytek činidla a rozpouštědla byl z roztoku odstraněn pomocí vakuové odparky.





Odstranění methanolu a nadbytku činidla se provedlo na vakuové odparce (teplota se pomalu zvyšovala až na 55°C).

Výpočet teoretického výnosu dendrimeru 1,5:

$$m_{D1,5} = \frac{M_{D1,5} \cdot m_{D0,5}}{M_{D0,5}} = \frac{1206 \cdot 20}{405} = \underline{\underline{59,6g}} \quad (10)$$

kde  $m_{D1,5}$  je hmotnost dendrimeru 1,5 [g]

$m_{D0,5}$  je hmotnost dendrimeru 0,5 [g]

$M_{D1,5}$  je molární hmotnost dendrimeru 1,5 [g/mol]

$M_{D0,5}$  je molární hmotnost dendrimeru 0,5 [g/mol]

Teoretický výtěžek dendrimeru 1,5 je 59,6 g. Po zvážení dendrimeru 1,5 vyšla výsledná hmotnost 74,5 g, což může být způsobeno nedostatečným odstraněním činidel a rozpouštědel. Výnos dendrimeru má být 98%.

### 3.4.3 Syntéza PAMAM dendrimerů s 16-ti koncovými esterovými skupinami (Dendrimer 2,5) [41]

#### Použité chemikálie:

- Dendrimer 1,5 (20 g; 16,7 mmol)
- Ethylendiamin (240 g; 3,98 mol)
- Methylakrylát (16 g; 0,185 mol)
- Butanol (500 ml)
- Methanol (700 ml)

#### Aparatura:

Aparatura je stejná jako u výroby dendrimera 1,5. Navíc je zde použita pouze destilační kolona (Claisenův chladič).

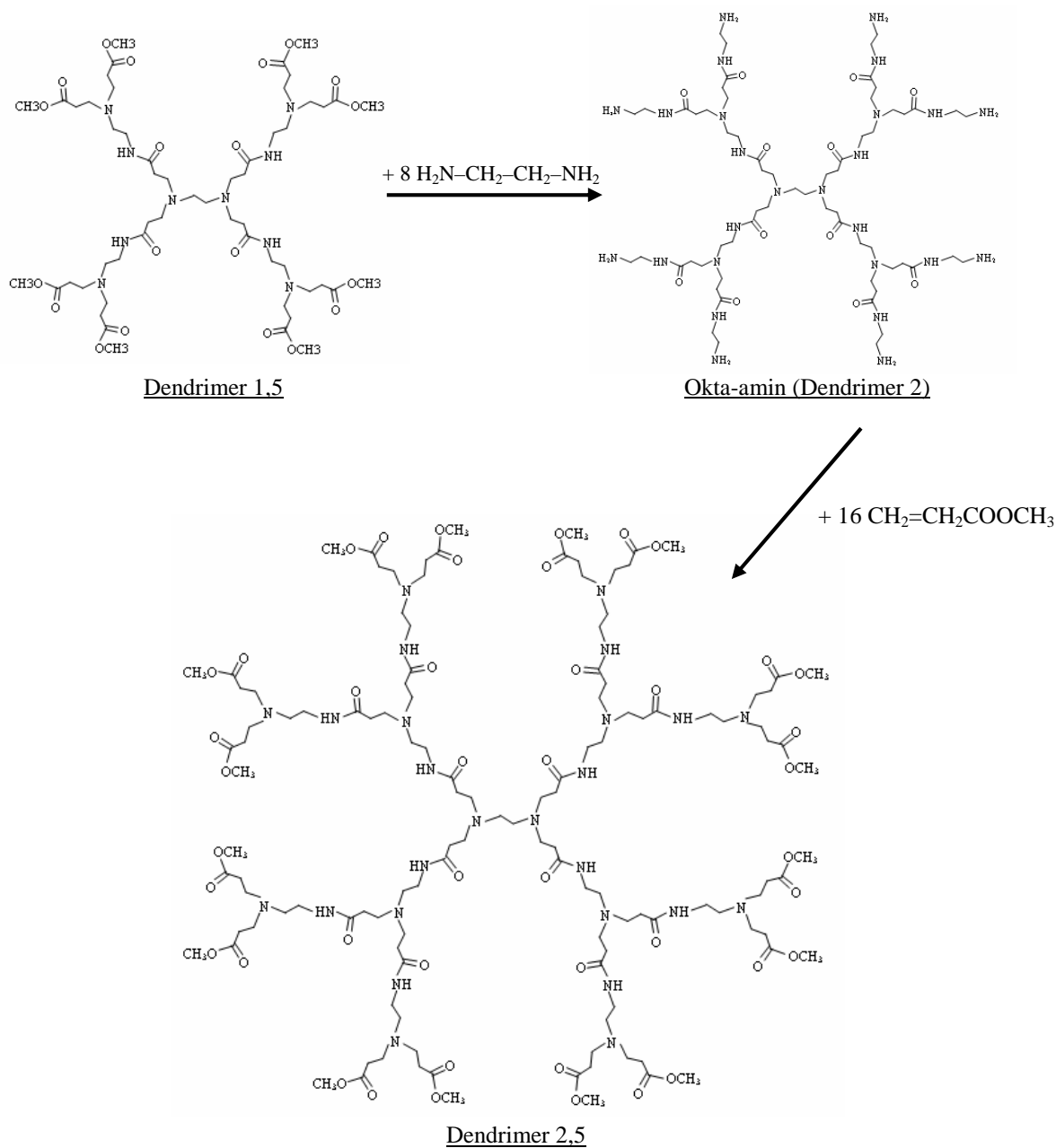
#### Postup:

V 250 ml baňce se rozpustilo 20 g dendrimera 1,5 ve 200 ml methanolu a po kapkách se tento roztok přidal do 2 l baňky k rozmíchanému roztoku 267 ml ethylendiaminu v 500 ml methanolu. Výsledný roztok se za pokojové teploty míchal po dobu 3 dnů (v předpisu míchání 7 dnů).

Nadbytek ethylendiaminu a rozpouštědla se odstranil na vakuové odparce. Finální zbytek ethylendiaminu se na vakuové odparce odstranil použitím 500 ml butanolu (viz. Kapitola 3.4.2 příprava dendrimera 1,5) a surový okta-amin se použil bez dalšího čištění.

K 15 g okta-aminu (10,5 mmol) se přimíchalo 300 ml methanolu. K tomuto roztoku se za stálého míchání magnetickým míchadlem a zpětného chlazení přikapávalo 16,7 ml methylakrylátu zředěného 300 ml methanolu. Reakce se míchala 12 hodin.

Nadbytek methanolu se odstranil destilací na destilační koloně bez chlazení suchým ledem a bez vakua (hrdlo baňky a Claisenova chladiče se obalilo alobalem pro větší prohřátí a dobrou kondenzaci do chladiče) při teplotě 70°C (teplota varu methanolu je 64,5°C). Pro úplné odstranění všech zbytků methylakrylátu a methanolu se použila vakuová odparka se suchým ledem (zahřátí lázně na teplotu 40 – 70°C, aparatura se opět obalila alobalem).



Výpočet teoretického výnosu dendrimery 2,5:

$$m_{D2,5} = \frac{M_{D2,5} \cdot m_{D1,5}}{M_{D1,5}} = \frac{2828 \cdot 20}{1206} = \underline{\underline{46,9g}} \quad (11)$$

kde  $m_{D2,5}$  je hmotnost dendrimery 2,5 [g]

$m_{D1,5}$  je hmotnost dendrimery 1,5 [g]

$M_{D2,5}$  je molární hmotnost dendrimery 2,5 [g/mol]

$M_{D1,5}$  je molární hmotnost dendrimery 1,5 [g/mol]

Teoretický výtěžek dendrimery 2,5 je 46,9 g, což má činit 94%.



Vzniklý dendrimer 2,5 byl rozpustný ve vodě, tudíž se nehodil pro hydrofilní úpravu textilií. Nevykazoval na textiliích ani hydrofilizační efekt.

### **3.5 Tvorba potřebných koncových skupin na dendrimerech PAMAM**

Dendrimery zakončené methoxy-skupinou vznikají v každém kroku syntézy. Pro experimenty bude použit dendrimer z výše uvedených syntéz s nejvyšší generací, a to dendrimer 2,5.

Dendrimery zakončené amino-skupinou vznikají jako meziprodukty v každém kroku syntézy. Pro experimenty bude použit dendrimer 2 (okta-amin) z výše uvedených syntéz.

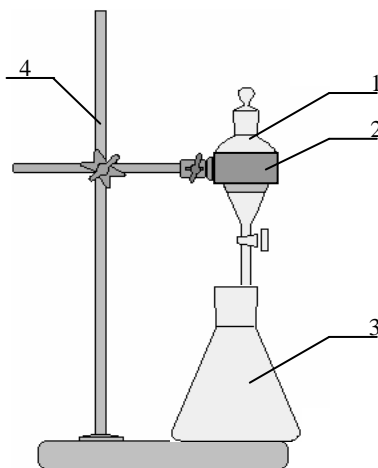
#### **3.5.1 Tvorba koncových karboxylových skupin na Dendrimeru 2,5 (dendrimer 2,5 –COOH)**

Použité chemikálie:

- roztok dendrimera 2,5 (10 g)
- THF (tetrahydrofuran) (1 – 2 ml)
- hydroxid lithný (4,098 g; 0,5 N)
- kyselina sírová 1M  
nebo chlorovodíková
- chlorid sodný
- Ethylacetát (EtOAc)
- síran sodný
- led, voda

Aparatura:

kulatá baňka 500 ml a 1000 ml, magnetické míchadlo, laboratorní stojan, nádoba s ledem, měřič a regulátor teploty lázně, jádro s ventilem, kádinka 500 ml, odměrný válec, pipeta, míchací tyčinka, dělicí nálevka o objemu 1 l, zátka pro dělicí nálevku, železný kruh, Erlenmeyerova baňka se zábrusem a zátkou, lžička, lodička, nálevka, filtrační papír, vakuová odparka



Obr. 3.5.1: Aparatura pro extrakci nebo separaci

dvou kapalných fází kreslená v programu ChemSketch (1-dělicí nálevka, 2-kruh, 3-Erlenmeyerova baňka, 4-stojan)

Postup:

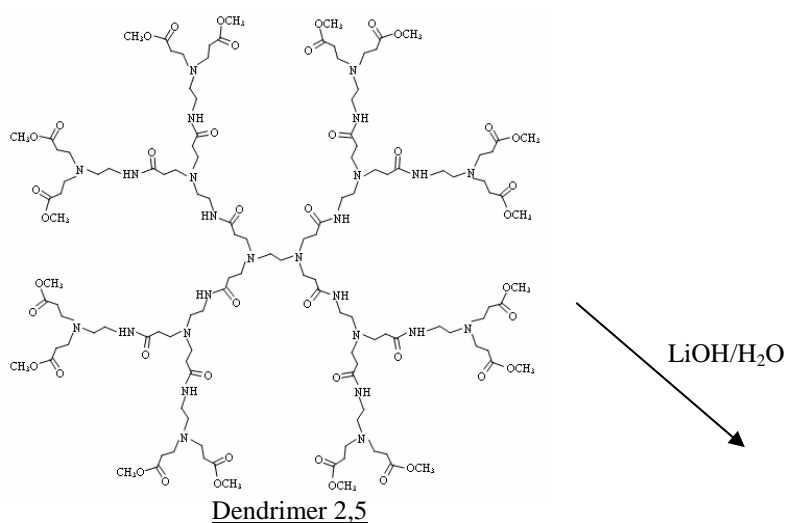
K 10 g roztoku dendrimery bylo přidáno minimální množství cca 1 – 2 ml THF v 500 ml baňce. Tento roztok byl lázní s ledem, vodou a solí chlazen na teplotu 0°C a míchán po dobu 2 až 3 hodin. Následně byl přidán roztok 4,098 g LiOH doplněného vodou do 342 ml. Nechalo se míchat po dobu 3 hodin při neustálém chlazení na 0°C.

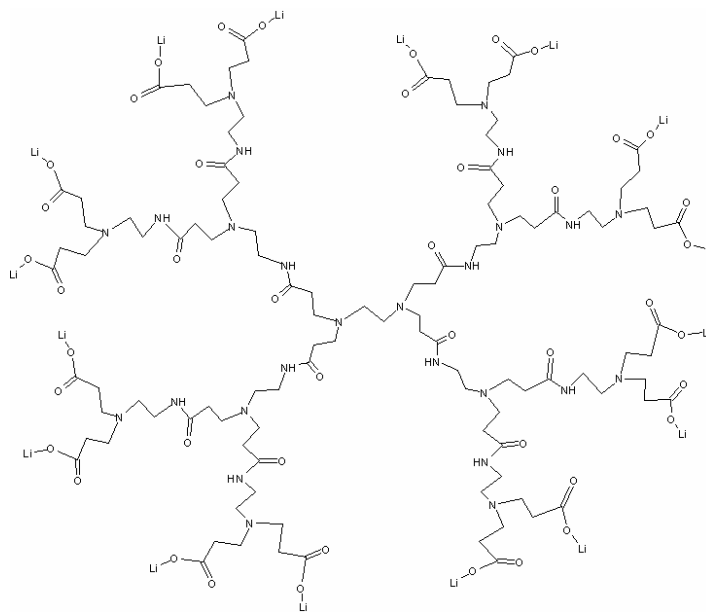
Po této době se upravilo pH na 5 – 6 přidáním HCl. Následovala extrakce vodné fáze od organické:

- do dělicí nálevky byl nalit připravený roztok a 100 – 200 ml ethylacetátu (kohout nálevky musí být uzavřen)
- nálevka byla zazátkována a obrácena stonkem vzhůru a ihned byl opatrně otevřen kohout a tím uvolněn případný přetlak (zavzdušnění)
- po vyrovnání tlaku byl kohout uzavřen a nálevka důkladně protřepána a opět zavzdušněna
- po uzavření kohoutu se nálevka zavěsila do kruhu, zátka se vyndala a roztok byl ponechán v klidu, dokud nedošlo k rozdělení dvou vrstev

- pro zjištění, která vrstva je vodná byl do zkumavky odpuštěn asi 1 ml ze spodní vrstvy dělicí nálevky a do toho přidána voda
- vrstvy se ve zkumavce neoddělily a tudíž se jednalo o vodnou fázi (při oddělení vrstev se jedná o organickou fázi)

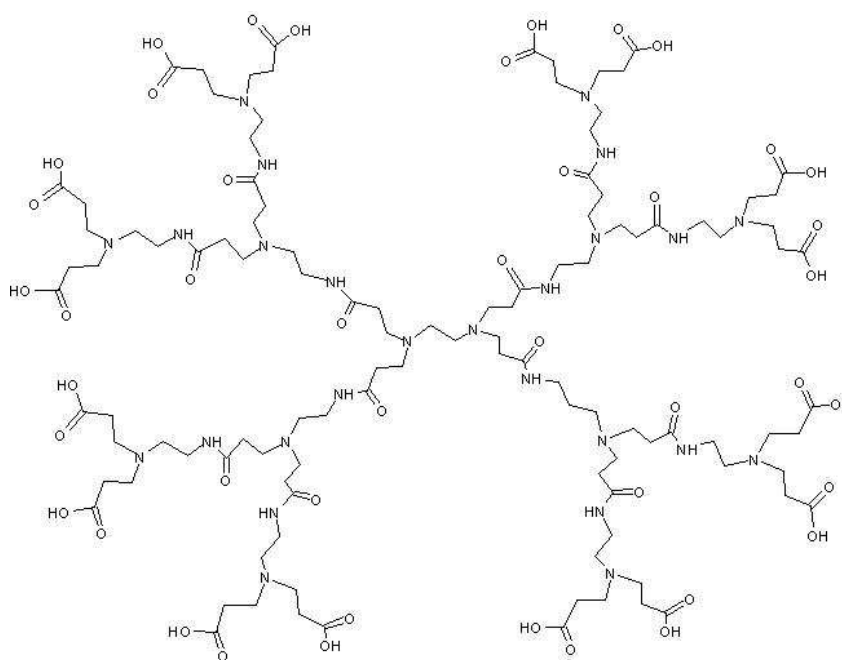
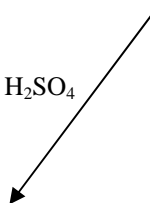
- vodná fáze byla odpuštěna do kádinky a celý proces byl ještě dvakrát opakován  
Organická fáze byla sušena 3 lžičkami  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  po dobu jedné hodiny. Následně byl roztok filtrován přes filtrační papír do baňky o objemu 1000 ml. Zbytky  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se vyplachovaly ethylacetátem dokud nezmizelo žluté zabarvení. Přefiltrovaný roztok byl dán na vakuovou odparku a vysušen do tuhé látky.





Dendrimer 2.5 zakončený Li

$H_2SO_4$



Dendrimer 2,5 - COOH

### 3.5.2 Syntéza PAMAM dendrimerů s 32 koncovými větvemi tvořenými lauryl akrylátem (Dendrimer 3,5LA)

#### Použité chemikálie:

- Dendrimer 2,5 (1 g; 0,358 mmol)
- Ethylendiamin (0,51 g; 5,728 mmol)
- Lauryl akrylát (6 g; 0,025 mol)
- Butanol (25 ml)
- Methanol (26,2 ml)
- Ethanol (50 ml, 50 %, 0,955 g/cm<sup>3</sup>)

#### Výpočty:

Zvolená hmotnost dendrimera 2,5:

$$m_D = 1 \text{ g}$$

Počet koncových aminoskupin na dendrimera 2,5:

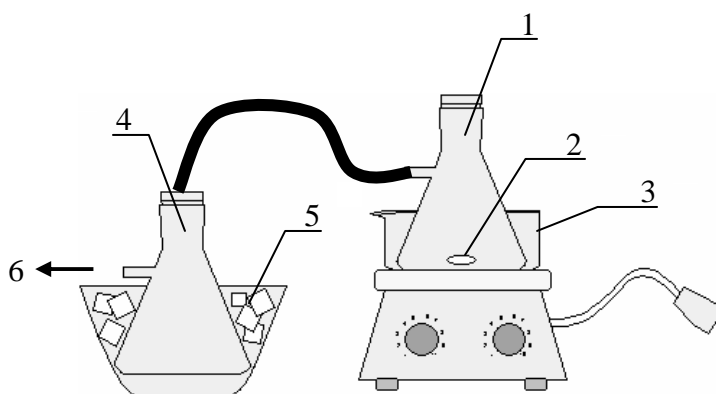
$$PNH_2 = 16$$

<b>Látkové množství dendrimera 2,5:</b> ( $M_D$ jsem získala z tabulky A, viz. přílohy)	$n_{D2,5} = \frac{m_D}{M_{D2,5}} = \frac{1}{2792} = 0,358 \text{ mmol} \quad (12)$
<b>Látkové množství aminoskupin:</b>	$n_{NH_2} = n_D \cdot PNH_2 = 0,000358 \cdot 16 = 5,73 \text{ mmol} \quad (13)$
<b>Hmotnost aminoskupin:</b>	$m_{NH_2} = n_{NH_2} \cdot M_{NH_2} = 0,00573 \cdot 60 = 0,344 \text{ g} \quad (14)$
<b>Látkové množství koncových esterových skupin:</b>	$n_{OCH_3} = n_{D2,5} \cdot PNH_2 = 0,000358 \cdot 16 = 0,005728 \text{ mol} \quad (15)$
<b>Látkové množství ethylendiaminu:</b>	$n_{EtDA} = n_{OCH_3} \quad (16)$
<b>Hmotnost ethylendiaminu:</b> (navýšilo se o 50 % => 0,51 g)	$m_{EtDA} = n_{EtDA} \cdot M_{EtDA} = 0,005728 \cdot 60,1 = 0,34 \text{ g} \quad (17)$
<b>Objem ethylendiaminu:</b>	$V_{EtDA} = \frac{m_{EtDA}}{\rho_{EtDA}} = \frac{0,51}{0,899} = 0,57 \text{ ml} \quad (18)$
<b>Látkové množství methylakrylátu:</b>	$n_{MA} = 2 \cdot n_{NH_2} = 2 \cdot 0,00573 = 0,0115 \text{ mol} \quad (19)$

<b>Hmotnost methylakrylátu:</b> (navýšilo se o 100 % => 2 g)	$m_{MA} = n_{MA} \cdot M_{MA} =$ $0,0115 \cdot 86,09 = 0,99 \text{ g}$ (20)
<b>Poměr molekulových hmotností methylakrylátu a lauryl akrylátu:</b>	$MA : LA \Rightarrow 87 : 240 \Rightarrow 1 : 3$ $\Rightarrow m_{LA} = 6 \text{ g}$ (21)
<b>Objem lauryl akrylátu:</b>	$V_{LA} = \frac{m_{LA}}{\rho_{LA}} = \frac{6}{0,884} = 6,8 \cong 7 \text{ ml}$ (22)

#### Aparatura:

kulatá baňka s rovným dnem 250 ml, magnetické míchadlo, magnetické míchadlo + ohřívač, kádinka 25 ml, kuličkový chladič, válcovitá dělicí nálevka, Y-nástavec, dvě Erlenmeyerovy baňky s bočním vývodem 250 ml a 500 ml, pryžové špunty, gumové hadice na propojení aparatury, membránová pumpa, alobal, hrnec se solí a ledem, kulatá baňka s bočním vývodem 250 ml, široká kádinka 250 ml



Obr. 3.5.2a: Aparatura pro vakuové odpařování kreslená v programu ChemSketch: 1. zazátkovaná baňka s roztokem dendrimery, 2. magnetické míchadlo, 3. vodní lázeň, 4. baňka pro zachycení rozpouštědla, 5. nádoba s ledem a solí, 6. tvorba vakua pomocí membránové pumpy

#### Postup:

Do 250 ml kulaté baňky s rovným dnem bylo smícháno 0,6 ml etylendiaminu s 1,2 ml methanolu a nechalo se míchat. Do kádinky se smíchal 1 g dendrimery 2,5 s 10 ml methanolu a tento roztok se přikapával k míchanému roztoku etalendiaminu a methanolu. Nechalo se míchat při pokojové teplotě po dobu 4 – 9 dnů.

Přebytek nezreagovaného etylendiaminu a methanolu byl odstraněn vakuovým odpařováním (zahřátí na 40°C). Finální zbytek ethylendiaminu se na vakuové odparce

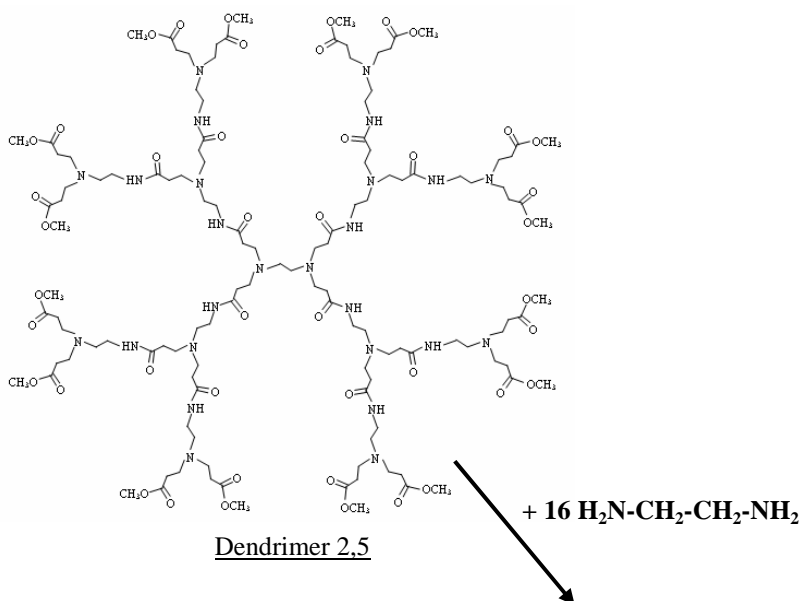
odstranil použitím 25 ml butanolu (viz. příprava dendrimery 1,5) a surový hexadeka-amin se použil bez dalšího čištění.

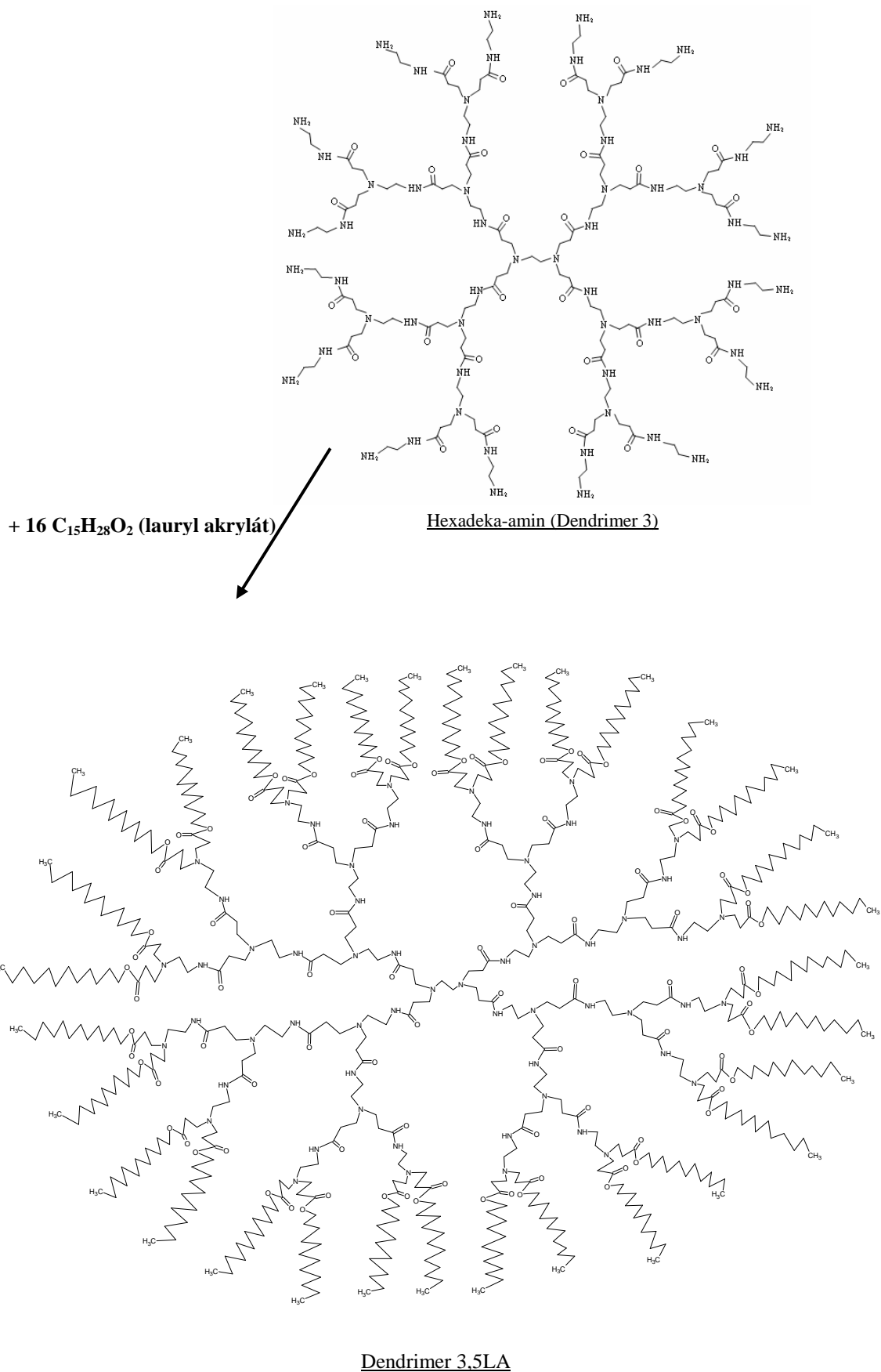
K 1 g hexadeka-aminu se přimíchal 15 ml methanolu a za stálého míchání a chlazení se přikapávalo 7 ml lauryl akrylátu (viz. Obr. 3.5.2b). Nechalo se míchat přes noc.



Obr. 3.5.2b: Použitá aparatura pro překapávání dendrimery nebo akrylátu (magnetické míchadlo, kulatá baňka s rovným dnem, míchalélko, chladič a nálevka s ventilem)

Nadbytek činidla a methanolu byl odstraněn na vakuové odparce při postupném zahřívání na 70°C. Kondenzační baňka byla chlazená ledem a celá aparatura byla zabalena v alobalu pro zabránění odvodu tepla.





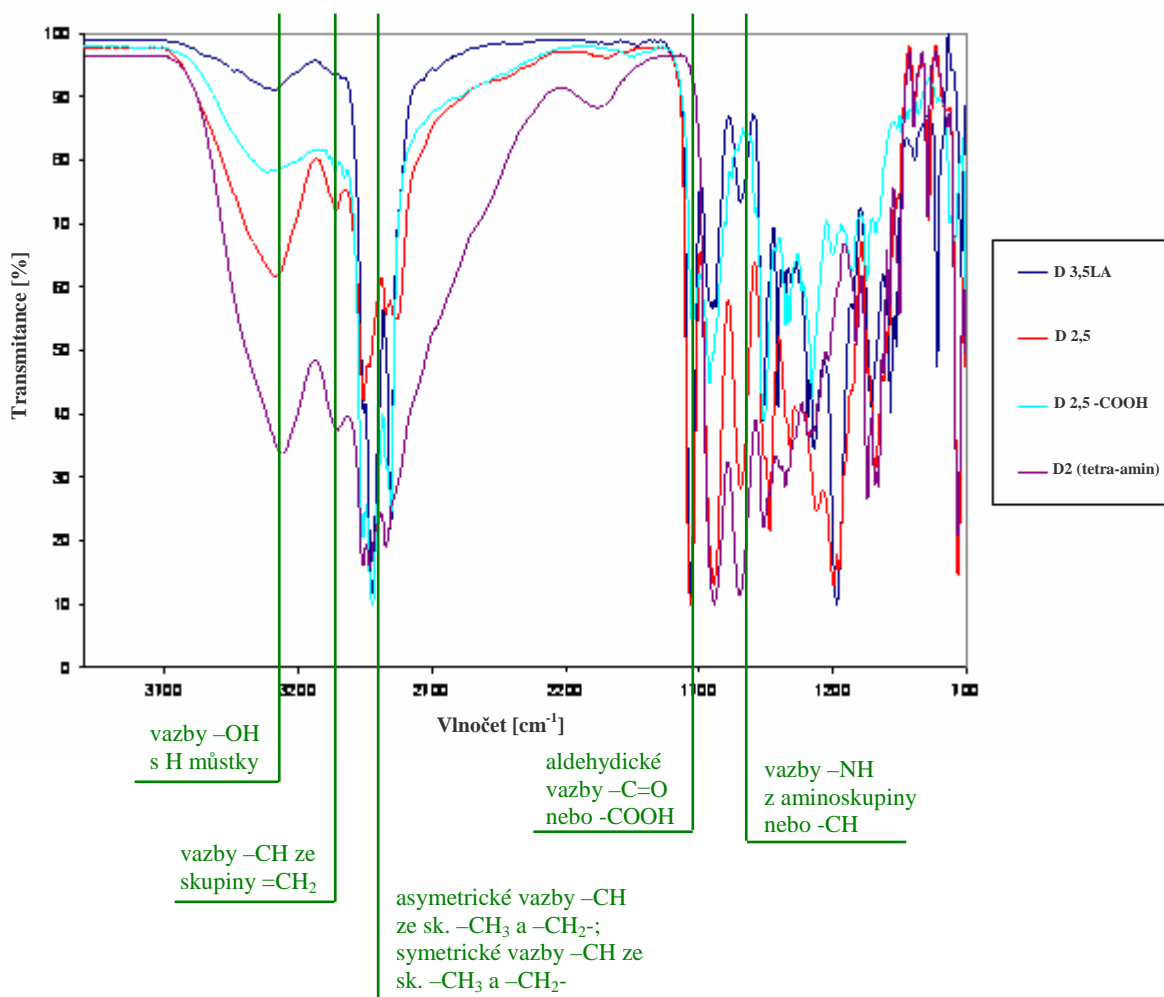


## 3.6 IČ spektroskopie

Infračervená spektrometrie zkoumá absorpci infračerveného záření molekulami vzorku. Poskytuje informace o přítomných funkčních skupinách a o molekulové struktuře látky a slouží i k jejímu kvantitativnímu stanovení. V infračervené oblasti je aktivní většina molekul, přičemž absorpční spektrum je pro látku tak charakteristické, že prakticky nelze najít dvě různé látky se stejným spektrem. Výjimku tvoří optické izomery a některé vysokomolekulární izomery s blízkou molekulovou hmotností. V této oblasti nejsou aktivní například He, Ne, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>.

Při absorpci elektromagnetického záření v infračervené oblasti spektra nastává změna vibračních a rotačních stavů molekuly. Při interakci molekuly s infračerveným zářením se zvětší amplituda vibrací atomů, což je doprovázeno také změnou frekvence rotačního pohybu molekuly. [43]

**Graf 1: IČ spektra pro syntetizované dendrimery:**



Měření bylo prováděno na přístroji Spektrum One FT-IR Spectrometer.

### Vyhodnocení:

Z grafu 4 vyplývá, že mezi nejvíce zastoupené vazby v dendrimerech patří vazby mezi uhlíky, vazby se skupinou –NH a také jsou zde čteně zastoupeny vazby se skupinou –C=O. IČ spektroskopií bylo přibližně potvrzeno složení syntetizovaných dendrimerů.

## 3.7 Příprava klocovacích lázní

Úkolem bylo nejprve zjistit koncentraci vyrobeného dendrimeru (obsahuje zbytky rozpouštědla, které zde zůstaly díky nedokonalému čištění) a následná příprava klocovací lázně. Byly připraveny klocovací lázně o koncentraci 1% z hmotnosti textilie. Jednotlivé lázně byly doplněny na celkový objem 50ml destilovanou vodou.

**Tab. 1:** Tabulka koncentrací pro PES:

Dendrimer	Koncentrace klocovací lázně	Předpokl. mokrý přívažek (pMP)	Koncentrace dendrimeru na materiálu při pMP		Skutečný mokrý přívažek (sMP)	Koncentrace dendrimeru na materiálu při sMP	
	[%]		[g/m <sup>2</sup> ]	[g/kg]		[g/m <sup>2</sup> ]	[g/kg]
D2	12,5	80	1,65	10	84	1,74	10,5
D2,5	12,5	80	1,61	10	76	1,53	9,5
D3,5LA	12,5	80	1,65	10	59	1,23	7,38

**Tab. 2:** Tabulka koncentrací pro POP:

Dendrimer	Koncentrace klocovací lázně	Předpokl. mokrý přívažek (pMP)	Koncentrace dendrimeru na materiálu při pMP		Skutečný mokrý přívažek (sMP)	Koncentrace dendrimeru na materiálu při sMP	
	[%]		[g/m <sup>2</sup> ]	[g/kg]		[g/m <sup>2</sup> ]	[g/kg]
D2	12,5	80	1,26	10	72	1,13	9
D2,5	12,5	80	1,27	10	74	1,18	9,25
D3,5LA	12,5	80	1,22	10	88,5	1,44	11,07

**Výpočet 1% klocovací lázně:**

$$m_{D_{vz}} = \frac{1\% \cdot m_{vz}}{100} \quad (23)$$

kde  $m_{D_{vz}}$  je hmotnost dendrimeru na vzorku [g]  
1% je koncentrace roztoku dendrimeru [%]  
 $m_{vz}$  je hmotnost vzorku [g]

$$m_r = m_{vz} \cdot \frac{MP}{100} \quad (24)$$

kde  $m_r$  je hmotnost roztoku [g]  
MP je mokrý přívažek [%]

$$c_D = \frac{m_D}{m_r} \quad (25)$$

kde  $c_D$  je koncentrace dendrimeru [g<sub>D</sub>/g<sub>r</sub>]

$$X = c_D \cdot \frac{MP}{100} \quad (26)$$

kde X je množství dendrimeru na 1m<sup>2</sup> textilie [g/m<sup>2</sup>]

$$Y = \frac{m_{vz} \cdot MP \cdot c_D}{1000 \cdot S_{vz}} \quad (27)$$

kde Y je množství dendrimeru na 1kg textilie [g/kg]  
 $S_{vz}$  je plocha vzorku [m<sup>2</sup>]

**Aparatura:**

laboratorní fulár, analytické váhy, 50 ml odměrná baňka, zátka, sušárna

Postup:

Do 50 ml odměrné baňky se navážilo potřebné množství dendrimeru a doplnilo do 50 ml destilovanou vodou. Baňka byla uzavřena zátkou a pečlivě promíchána.

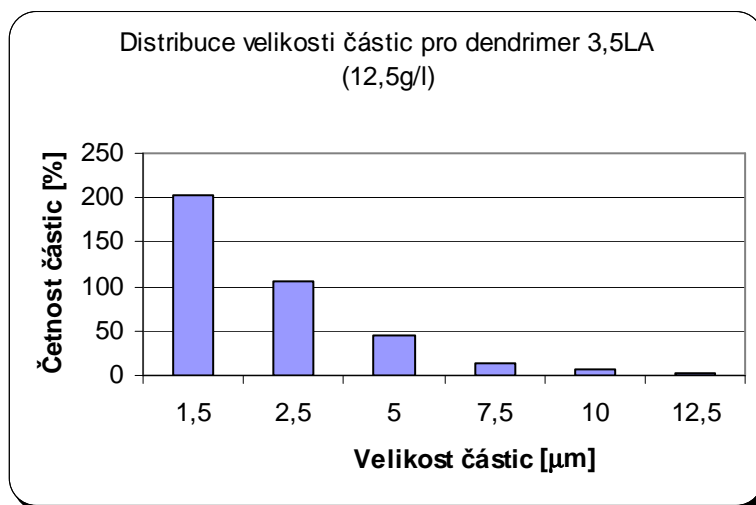
Vzorek polyesterového nebo polypropylenového materiálu se smočil v klocovací lázni. Odmačk byl realizován na laboratorním fuláru. Vzorek se sušil po dobu 10 minut při 50°C v sušárně.

Výpočet odmačku: 
$$O = \frac{m_N - m_{vz.}}{m_{vz.}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (28)$$

kde  $m_N$  je hmotnost naklocovaného mokrého materiálu [g]

$m_{vz.}$  je hmotnost vzorku [g]

**Graf 2: Velikost částic disperze změřených na Lanamtru (objektiv 20/0,4; jeden dílek odpovídá  $2,5 \cdot 10^{-4}$  cm) – měření shluků nanočástic dendrimerů v podobě bublinek:**



## 3.8 Testování vlivu dendrimerů na hydrofilnost textilií

### 3.8.1 Stanovení savosti plošných textilií vůči vodě vzlínáním podle ČSN 80 0828

#### Postup:

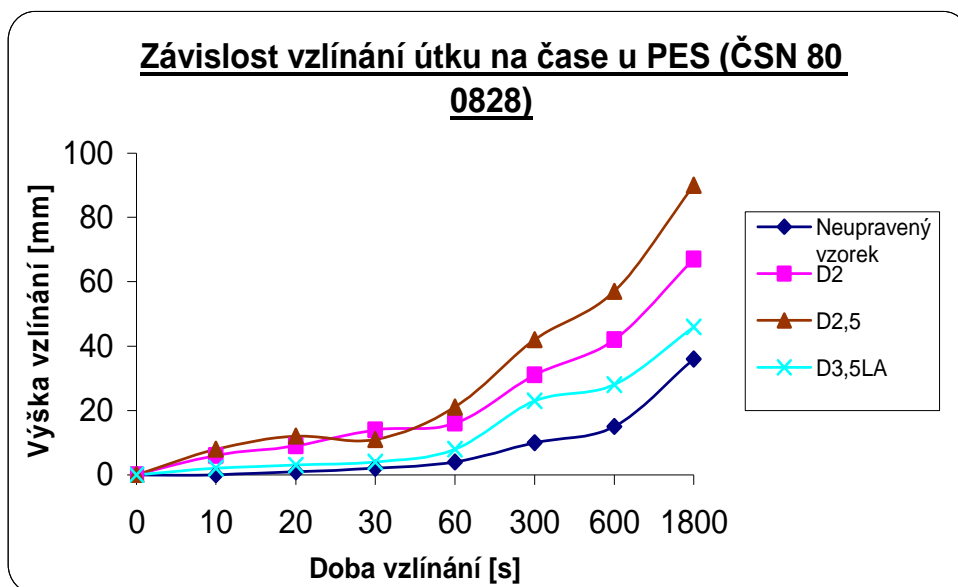
Klimatizované vzorky o rozměrech 120 x 10 mm pouze po útku byly upevněny na posuvné svisle se pohybující rameno zkušebního zařízení. Pod vzorky se umístila miska se zkušební kapalinou (s obsahem barviva Rybacidové zeleně pro lepší vizualizaci) o teplotě  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Pohybem ramena směrem dolů se konce vzorků ponořily do zkušební kapaliny a nechalo se vzlínat. Po uplynutí stanovené doby se na měřítkách odečetla výška vzlínání.

#### **Vzlínavost pro PES:**

**Tab. 4:** Vzlínavost pro polyester v mm podle ČSN 80 0828 (měřeno pouze v útkovém směru):

ÚPRAVA	DOBA VZLÍNÁNÍ						
	10 s	20 s	30 s	60 s	5 min	10 min	30 min
neupravený vzorek	0	1	2	4	10	15	36
D2	6	9	14	16	31	42	67
D2,5	8	12	11	21	42	57	90
D3,5LA	2	3	4	8	23	28	46

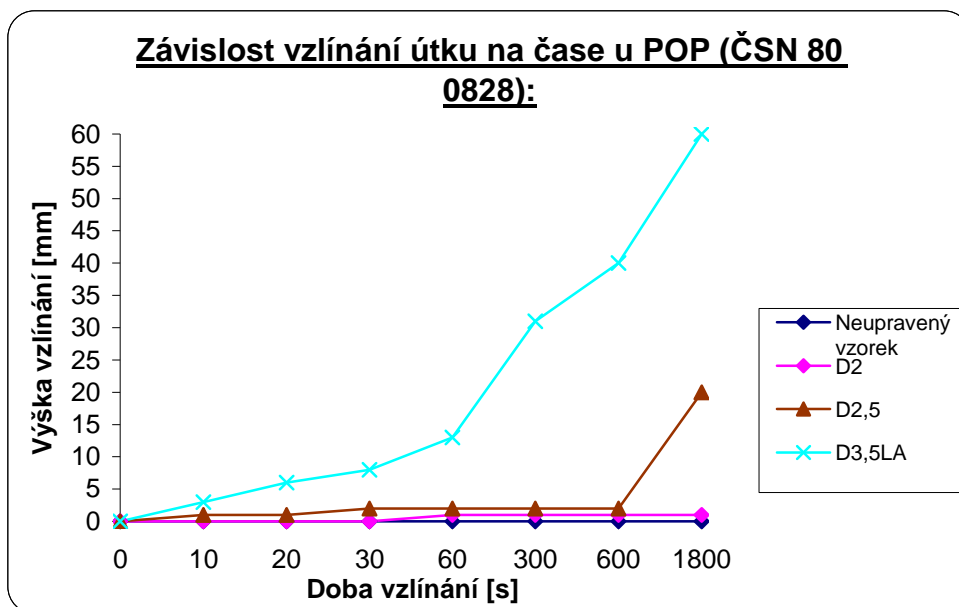
**Graf 3:** Závislost vzlínivosti PES na čase podle normy ČSN 80 0828



**Vzlínavost pro POP:**

**Tab. 5:** Vzlínavost pro polypropylen v mm podle ČSN 80 0828 (měřeno pouze v útkovém směru):

ÚPRAVA	DOBA VZLÍNÁNÍ						
	10 s	20 s	30 s	60 s	5 min	10 min	30 min
neupravený vzorek	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	1	1	1	1
D2,5	1	1	2	2	2	2	20
D3,5LA	3	6	8	13	31	40	60

**Graf 4:** Závislost vzlínavosti POP na čase podle normy ČSN 80 0828**Vyhodnocení:**

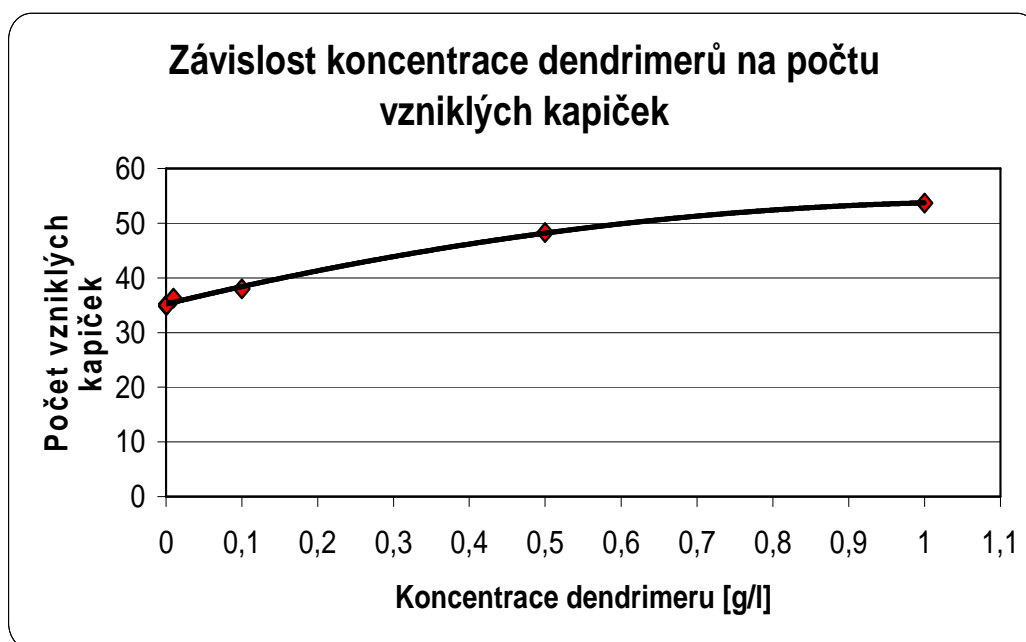
Zkoušky vzlínání byly měřeny pouze v útkovém směru, protože rozdíly v hodnotách po osnově i útku jsou podobné. U polyesteru se vzlínavost zkoušených dendrimerů zvyšovala s rostoucím stupněm generace. U materiálu z polypropylenu se na dendrimerech nižších generací vliv na vzlínavost nepotvrdil, ovšem u dendrimeru D3,5LA vzlínavost prudce vzrostla. To lze vysvětlit tím, že tento dendrimer se chová jako tenzid (zvyšuje povrchové napětí vzorku).

**3.8.2 Měření povrchového napětí**

Protože dendrimer 3,5 zakončený laury akrylátem vykazoval vlastnosti tenzidů, byla připravena koncentrační řada tohoto dendrimeru a proměřena na stalagmometru. Měření bylo prováděno vždy 3 krát a výsledné hodnoty uváděny jako aritmetický průměr z naměřených dat.

**Tab. 6:** Naměřené hodnoty na stalagnometru:

Koncentrace D3,5LA v destiované vodě [g/l]	Počet odkápnutých kapiček
0	35
0,000625	35
0,01	36,3
0,1	38
0,5	48,3
1	53,7

**Graf 5:** Závislost koncentrace dendrimery 3,5LA na počtu odkápnutých kapiček**Vyhodnocení:**

Jak je všeobecně známo tenzidy snižují povrchové napětí. Díky tomu se s postupným zvyšováním koncentrace tenzidů odtrhávají od ústí stalagnometru menší, ale zato četnější kapičky.

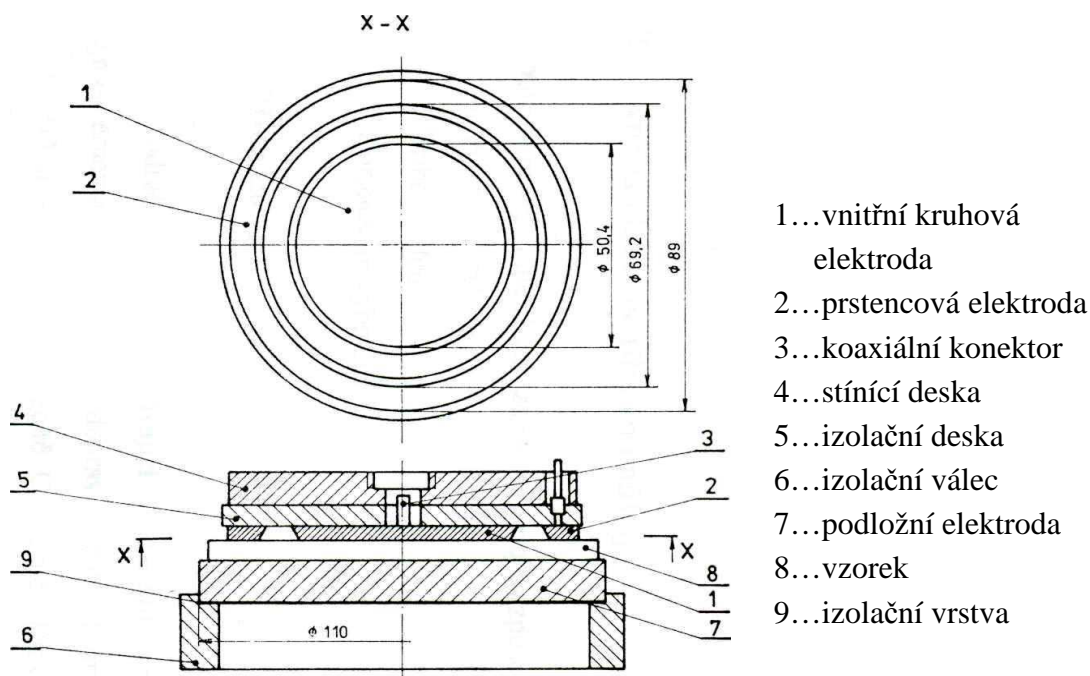


### 3.9 Testování antistatických vlastností dendrimerů

#### 3.9.1 Měření rezistivity podle normy ČSN EN 61340-5

##### Postup:

U tkanin z POP a PES byla měřena povrchová a objemová rezistivita na zařízení skládající se z přípravku (tří kruhových elektrod odpovídajících normě ČSN EN 1149-1, EN 100015, ČSN EN 61340-5-1 viz Obr. 3.9.1) a měřícího přístroje High Resistance Meter 4339B Hewlett Packard.



Obr. 3.9.1: Tříelektrodový koncentrický systém pro měření povrchové a objemové rezistivity plošných  
textilií

##### Parametry měřícího přístroje:

- přesnost měřícího přístroje:  $\pm (0,16\% + 100 \text{ mV})$  pro napětí  $\leq 200 \text{ V}$   
 $\pm (0,16\% + 500 \text{ mV})$  pro napětí  $> 200 \text{ V}$
- měřící rozsah přístroje: **R:**  $1 \times 10^3$  až  $1,6 \times 10^{16} \Omega$   
**I:** 60 fA až 100  $\mu\text{A}$   
**U:** 0,1V až 1000 V

Pro měření povrchové rezistivity textilu je nutné znát hodnotu středního obvodu elektrod a vzdálenost elektrod. Tyto hodnoty byly zadávány při měření povrchové rezistivity do měřicího přístroje, poté bylo možné odečítat hodnoty povrchové rezistivity z přístroje bez následného přepočítávání naměřených dat.

**Měření povrchové rezistivity  $\rho_s$  [ $\Omega$ ]:**Zkušební napětí  $U = 100 \text{ V}$ 

*Zkušební napětí muselo být změněno na 1 V vzhledem k rozsahu přístroje – rezistivita materiálu byla nižší, a tedy proud tekoucí vzorkem byl tak velký, že by mohlo dojít k poškození měřicího přístroje.*

Vlhkost ovzduší  $\phi = 25\%$ Teplota  $t = 23^\circ\text{C}$ **Tab. 7:** Hodnoty rezistivity pro PES

ÚPRAVA	DOBA MĚŘENÍ	
	15 s	30 s
PES neupravený	$1,1506 \cdot 10^{11}$	$2,7209 \cdot 10^{11}$
PES D2	$2,3616 \cdot 10^9$	$1,2312 \cdot 10^{11}$
PES D2,5	$4,1540 \cdot 10^{10}$	$7,6989 \cdot 10^{10}$
PES D3,5LA	$1,1521 \cdot 10^9$	$1,1508 \cdot 10^9$

**Tab. 8:** Hodnoty rezistivity pro POP

ÚPRAVA	DOBA MĚŘENÍ	
	15 s	30 s
POP neupravený	$1,9586 \cdot 10^{11}$	$1,4456 \cdot 10^{11}$
POP D2	$1,7296 \cdot 10^{11}$	$1,5932 \cdot 10^{12}$
POP D2,5	$1,0891 \cdot 10^{11}$	$1,7907 \cdot 10^{11}$
POP D3,5LA	$5,7611 \cdot 10^{10}$	$2,6947 \cdot 10^{10}$

Podle normy je stanoveno odečtení hodnoty rezistivity po 15 s měření. Pro kontrolu měření byly tyto hodnoty odečteny také po 30 s. To nám dává informaci, zda dochází k hromadění náboje na vzorku.

**Vyhodnocení:**

Neupravené materiály z POP a PES mají povrchovou rezistivitu přibližně stejnou. Po úpravě dendrimery D2 a D2,5 rezistivita polyesterového materiálu o řád klesá. U polypropylenového materiálu se tato hodnota skoro nemění. Požitím úpravy s D3,5LA se rezistivita u polyesteru snižuje o dva řády, na polypropylenu je snížení pouze o řád. Hodnoty rezistivity upravených materiálu se příliš neliší od neupravených. Z toho vyplývá, že vyrobené dendrimery příliš nezabraňují vzniku elektrostatického náboje na textiliích.

### 3.10 Simulace v programu HyperChem

Byly provedeny modelace molekul dendrimerů: D2, D2,5, D2,5 zakončeného -COOH a D3,5LA. Simulace probíhala při konstantní teplotě 300K ve vakuu. Další nastavené parametry byly následující:

Čas průběhu =  $1 \cdot 10^{-12} s$

Velikost kroku =  $0,001 \cdot 10^{-12} s$

Čas relaxace =  $0,1 \cdot 10^{-12} s$

**Tab. 9:** Tabulka dat dendrimerů simulovaných v programu HyperChem

VLASTNOSTI	DRUHY DENDRIMERŮ			
	D2	D2,5	D2,5-COOH	D3,5LA
Povrchový obsah (přibližný) [nm <sup>2</sup> ]	18,375	25,458	38,35	123,274
Povrchový obsah (sít') [nm <sup>2</sup> ]	12,391	18,913	22,291	54,117
Objem [nm <sup>3</sup> ]	2,890	5,140	5,314	19,731
Index lomu světla [nm <sup>3</sup> ]	0,300	0,534	0,544	2,473
Polarizovatelnost [nm <sup>3</sup> ]	0,113	0,195	0,194	0,373
Hmotnost [kg]	$2,16 \cdot 10^{-24}$	$4,29 \cdot 10^{-24}$	$3,97 \cdot 10^{-24}$	$1,62 \cdot 10^{-23}$

**Tab. 10:** Pro porovnání zde uvádím ještě vypočtené hmotnosti dendrimerů s použitím tabulky A (viz. přílohy):

VYPOČTENÁ HMOTNOST [kg]	DRUHÝ DENDRIMERŮ			
	D2	D2,5	D2,5 -COOH	D3,5LA
	$2,35 \cdot 10^{-24}$	$4,64 \cdot 10^{-24}$	$3,32 \cdot 10^{-24}$	$1,17 \cdot 10^{-23}$

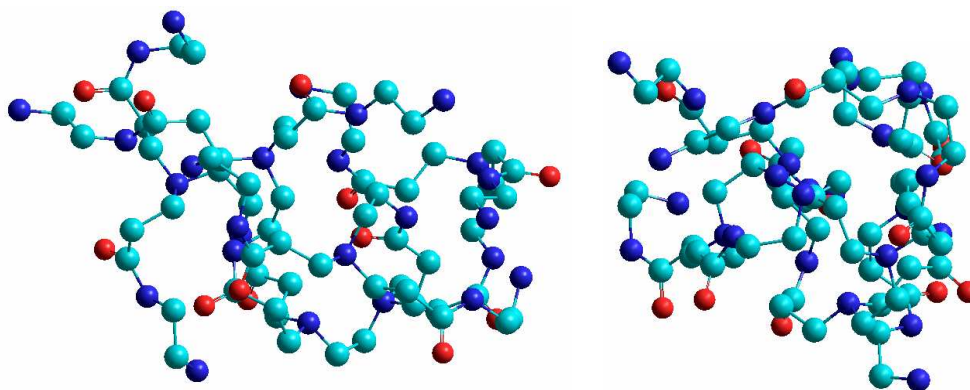
### Dendrimer 2:

Naměřené rozměry: Délka 1,754 nm

Výška 1,096 nm

Šířka 1,240 nm

Pro porovnání zde uvádím vypočtenou hodnotu poloměru velikosti dendrimeru 2 z tabulky A:  $r = 0,825$  nm



Obr. 3.10 a): Molekula dendrimeru 2 vytvořená v programu HyperChem

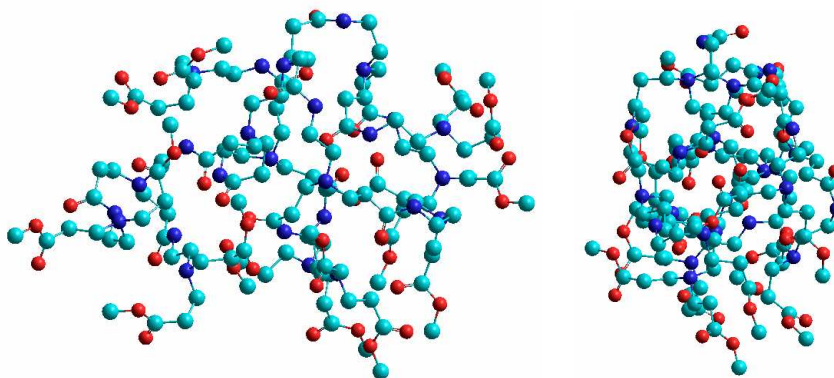
### Dendrimer 2,5:

Naměřené rozměry: Délka 2,581 nm

Výška 1,708 nm

Šířka 1,341 nm

Pro porovnání zde uvádím vypočtenou hodnotu poloměru velikosti dendrimeru 2,5 z tabulky A:  $r = 1,035$  nm



Obr. 3.10 b): Molekula dendrimery 2,5 vytvořená v programu HyperChem

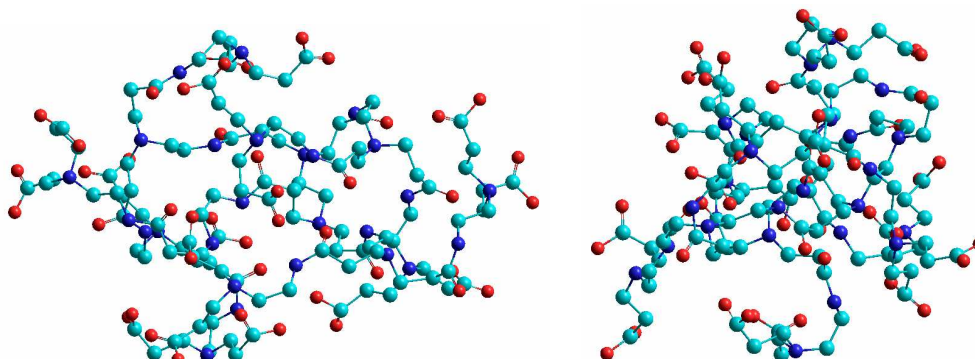
### **Dendrimer 2,5 zakončený karboxylovou skupinou:**

Naměřené rozměry: Délka 2,318 nm

Výška 1,872 nm

Šířka 1,488 nm

Pro porovnání zde uvádím vypočtenou hodnotu poloměru velikosti dendrimery 2,5 - COOH:  $r = 0,925 \text{ nm}$



Obr. 3.10 c): Molekula dendrimery 2,5 -COOH vytvořená v programu HyperChem

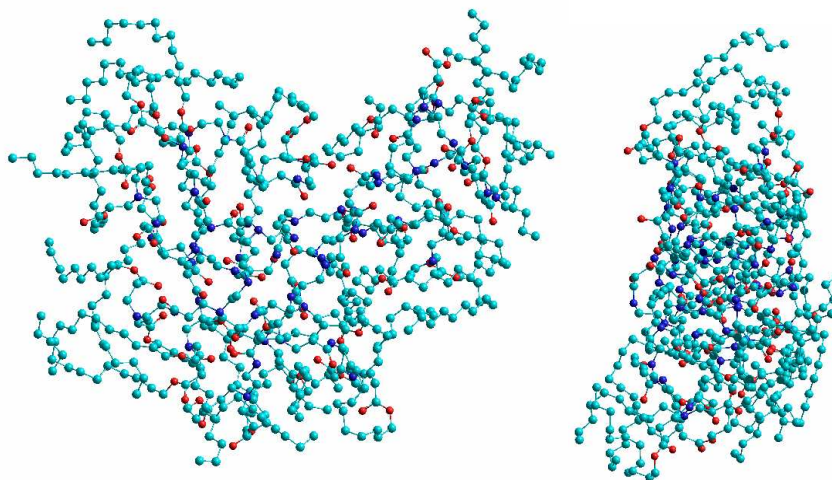
### **Dendrimer 3,5LA:**

Naměřené rozměry: Délka 4,554 nm

Výška 3,773 nm

Šířka 1,518 nm

Pro porovnání zde uvádím vypočtenou hodnotu poloměru velikosti dendrimery 3,5LA:  $r = 1,41 \text{ nm}$

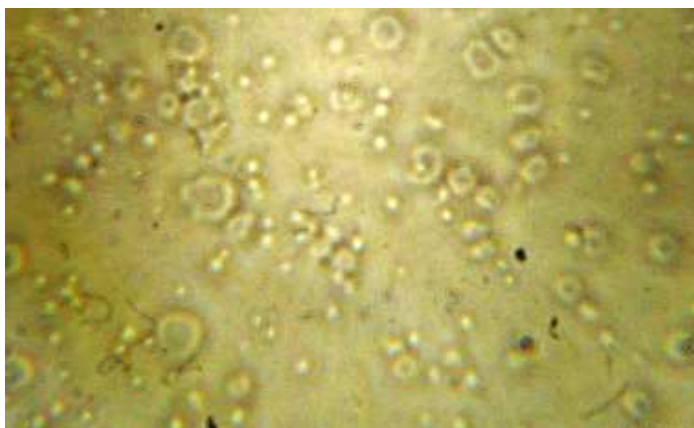


Obr. 3.10 d): Molekula dendrimera 3,5LA vytvořená v programu HyperChem

## 3.11 Mikroskopické snímky dendrimerů

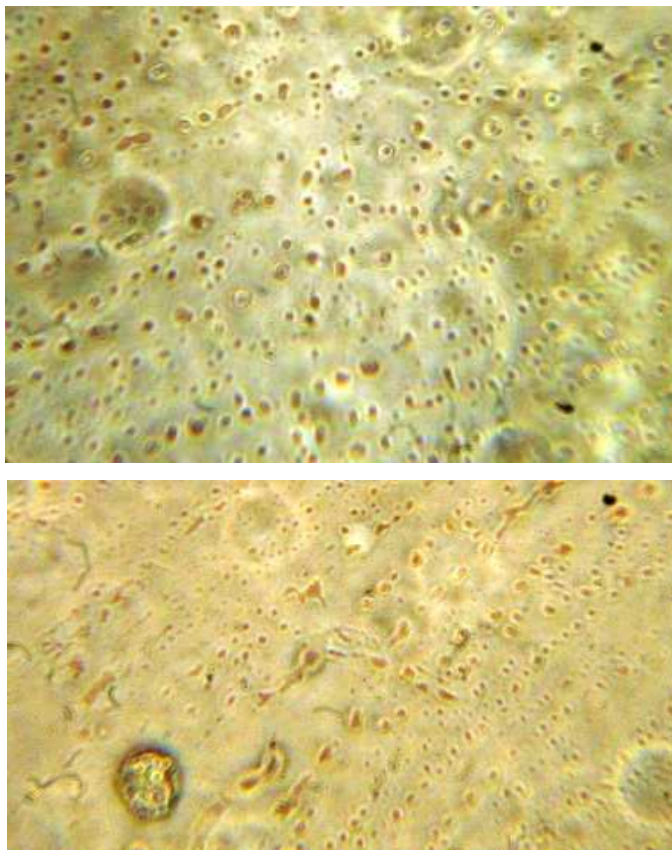
### 3.11.1 Pomocí metody fázového kontrastu

Jsou zde uvedeny pouze fotografie dendrimera D2,5 a D2,5 –COOH. Ostatní dendrimery nebyly zřetelně vyobrazeny.



Obr. 3.11.1 a: Dendrimer 2,5,



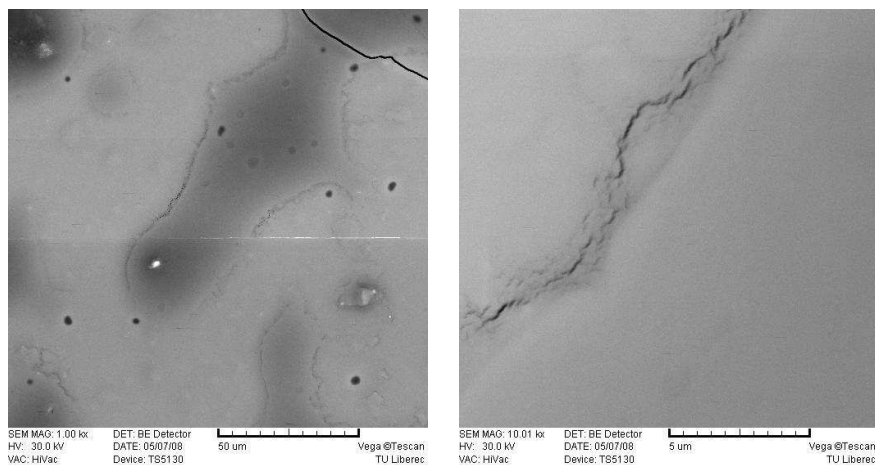


Obr. 3.11.1 b: Dendrimer 2,5 –COOH

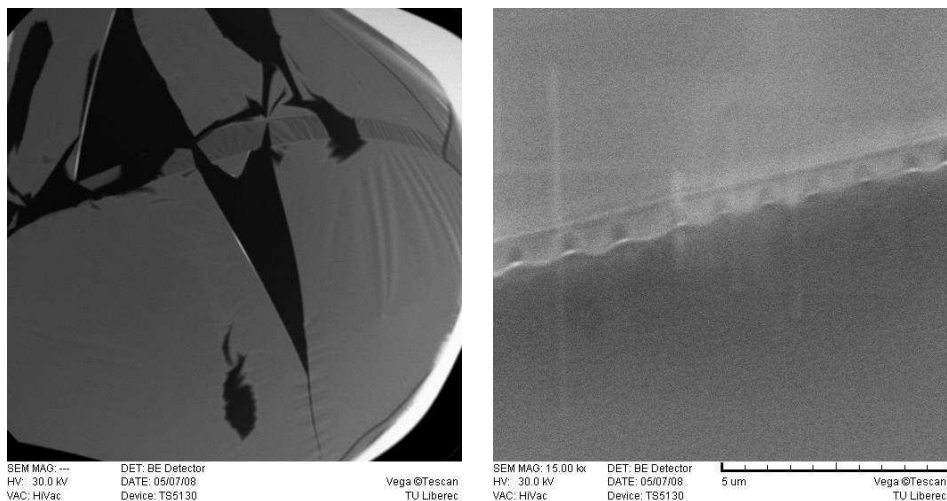
### 3.11.2 Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

Použité zařízení: přístroj Tescan digital microscopy imaging

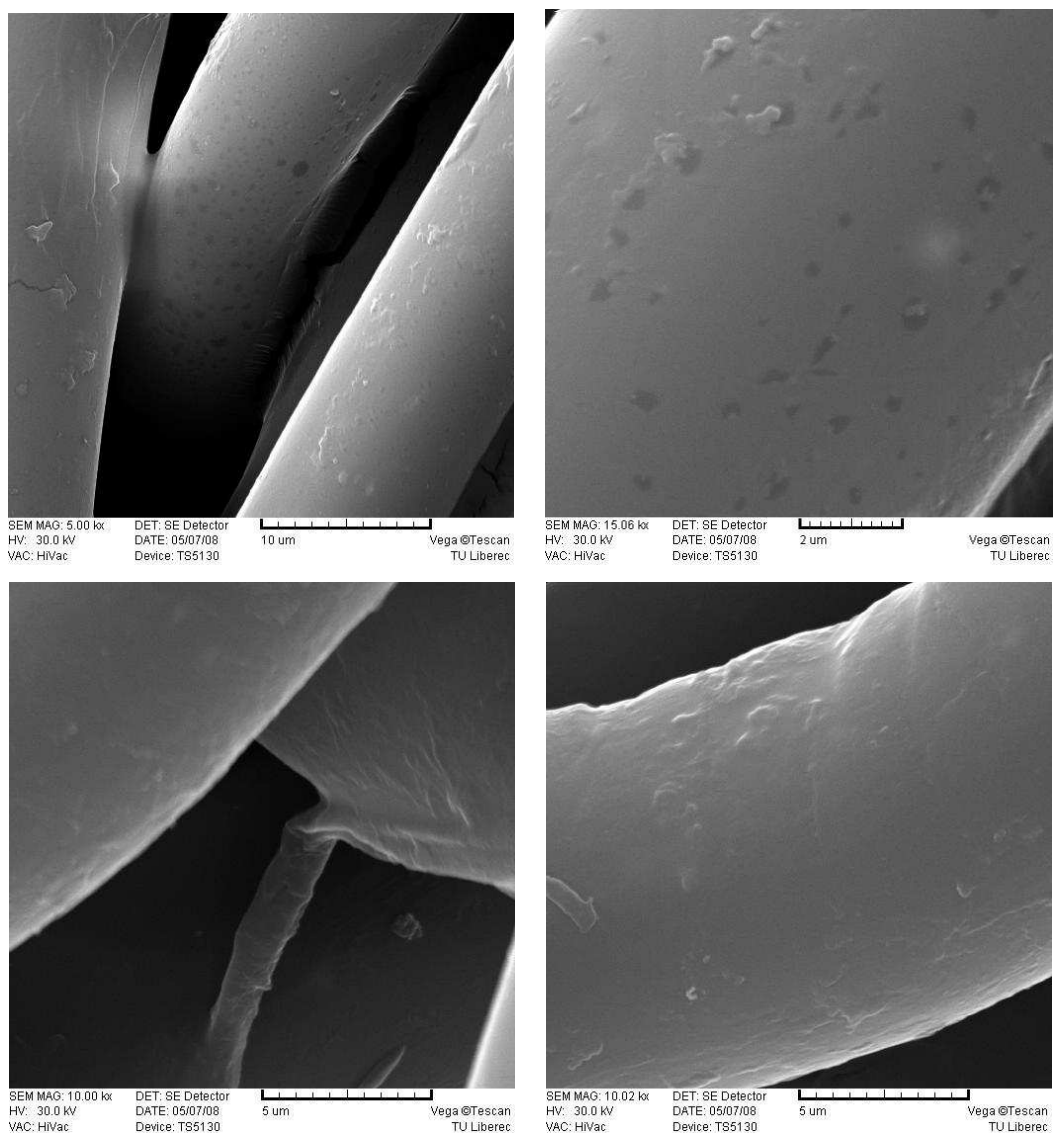
Použité vzorky se nechaly pokovit, aby byl jejich obraz dostatečně kontrastní.



Obr. 3.11.2 a: Vodný roztok dendrimery 2,5 (10 g/l) na podložním sklíčku

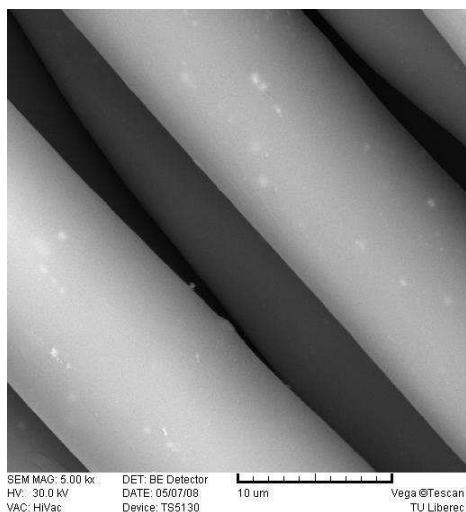


Obr. 3.11.2 b: Koncentrovaný dendrimer 3.5LA na podložním sklíčku

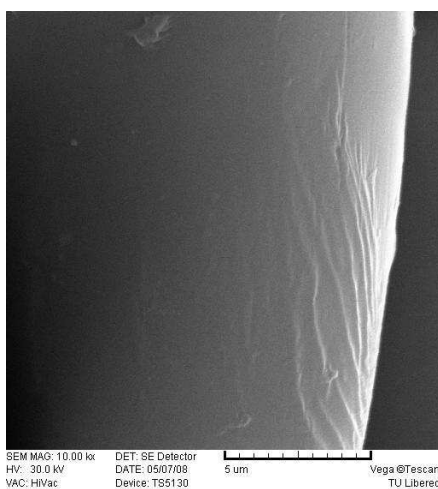


Obr. 3.11.2 c: PES obalený vrstvou dendrimera 2.5

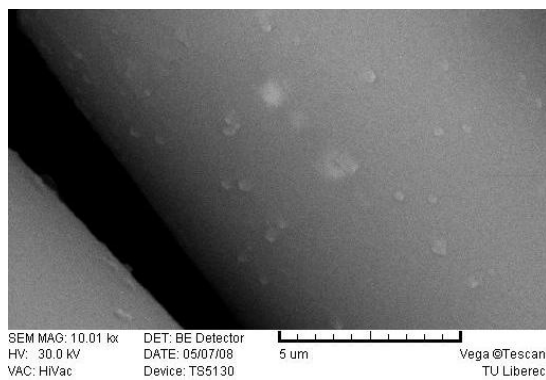
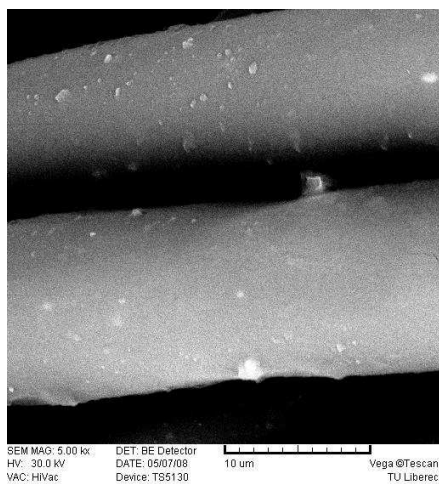




Obr. 3.11.2 d: PES vlákno bez úpravy



Obr. 3.11.2 e: POP vlákno s dendrimerem 2,5 (vroubkování na okraji vlákna je způsobeno jeho natavováním při působení vysoké teploty mikroskopu)



Obr. 3.11.2 f: PES s nánosem dendrimeru 3,5LA

**Vyhodnocení:**

Na POP i PES vláknech jsou při mikroskopických pohledech provedené úpravy zřetelné. Vlákná jsou pokryta vrstvou dendrimeru, která na vláknech vytváří reliéf a také spojuje vlákna mezi sebou (zřetelné na Obr. 3.11.2 c). Dendrimer 3,5LA na vláknech vytváří četné shluky.

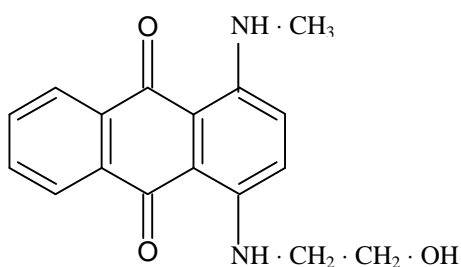
## 3.12 Obarvení dendrimeru

### 3.12.1 Obarvení dendrimeru disperzními barvivy

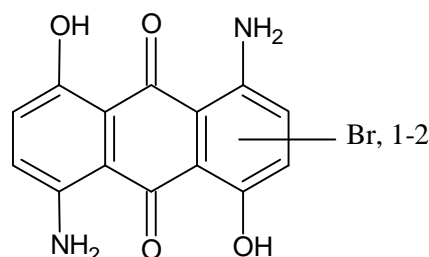
Byla použita disperzní barviva s malými molekulami. Tato barviva jsou dostatečně malá, aby se dostala do struktury dendrimeru a obarvila jej.

Použité barviva:

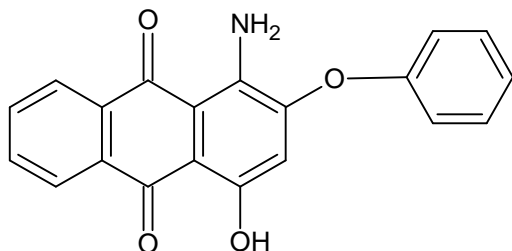
Ostacetová modř P3R



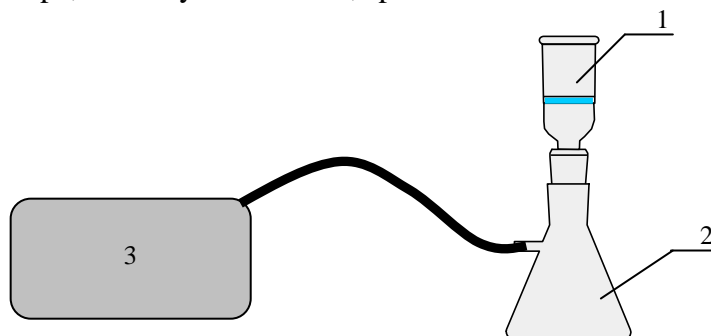
Ostacetová brilantní červeň E-LB



Ostacetová modř E-LR



Aparatura: 6 zkumavek, pipeta, vaříč, hrnec, 3 kádinky, 100 ml baňka, filtrační zařízení, membránová pumpa, Erlemayerová baňka, spektrofotometr



Obr. 3.12.1: Zařízení pro filtraci (1 filtrační zařízení, 2 baňka pro zachycení prošlé kapaliny, 3 membránová pumpa)

### Postup:

Nejprve byl připraven roztok dendrimery D3,5LA. Do 100 ml baňky se odvážílo 0,0125 g dendrimery a doplnilo do 100 ml destilovanou vodou.

Z výše uvedených barviv se připravily lázně o koncentraci 5 g/l a objemu 100 ml. Do šesti zkumavek se dalo po 1 ml barviva (každé z barviv bylo dáno do dvou zkumavek). Ke třem zkumavkám se třemi barvivy bylo přidáno po 10 ml roztoku dendrimery. Ke zbývajícím třem zkumavkám se přidalo po 10 ml destilované vody.

Zkumavky s roztoky se vložily do lázně o teplotě 90°C a nechaly ohřívat po dobu 5 minut. Poté se barvivo z jednotlivých roztoků filtrovalo pomocí zařízení na Obr. 3.12.1.

Většina barviva se zachytila na filtru. Obarvený dendrimer prošel přes filtr. Toto bylo prokázáno pomocí spektrofotometru.

**Tab. 11:** Tabulka naměřených hodnot absorpance na spektrofotometru Spekol 11:

	<b>roztok dendrimery s barvivem</b>	<b>slepý roztok</b>
<b>Ostacetová modř P3R</b>	0,874	0,777
<b>Ostacetová brilantní červen E-LB</b>	0,205	0,234
<b>Ostacetová modř E-LR</b>	0,373	0,273

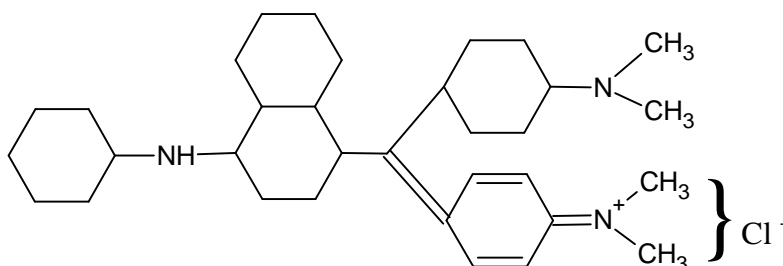
**Vyhodnocení:**

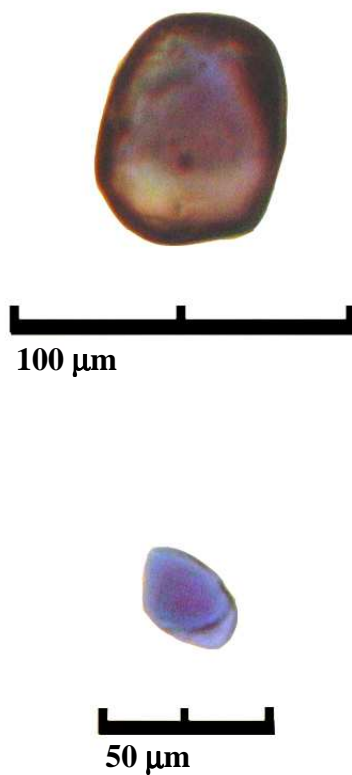
U barviv Ostacetová modř P3R a Ostacetová modř E-LR má roztok s dendrimerem vyšší absorbanci než slepý roztok. To dokazuje zabarvení dendrimerů těmito barvivy. U třetího barviva, Ostacetové brilantní červeně E-LB se zabarvení dendrimeru nepotvrdilo.

### 3.12.2 Obarvení dendrimeru barvivy rozpustnými v tucích

Koncentrovaný dendrimer (D3,5LA) a barvivo rozpuštěné v n-heptanu se nakápnuly na podložní sklíčko a vzniklé zabarvení dendrimeru bylo pozorováno pod mikroskopem.

Použité barvivo: Ceres blau RR





Obr. 3.12.2: Mikroskopické snímky obarvených dendrimerů

***Vyhodnocení:***

Z mikroskopických snímků je zřejmé, že se dendrimer tímto barvivem zabarvil. Při použití barviva, které nebylo rozpustné v tucích tohoto nebylo možné docílit.

## 4. ZÁVĚR

Tato diplomová práce je zaměřena hlavně na přípravu dendrimerů typu PAMAM. Syntéza probíhala až do generace 2,5. Byla vytvořena také modifikovaná generace 3,5 kde se místo methylakrylátu použil lauryl akrylát.

Vyrobené dendrimery byly aplikovány na textilní materiály a zjišťován jejich vliv na vlastnosti těchto materiálů. Prováděly se také pokusy obarvení dendrimerů pomocí pohlcení malých molekul barviva dovnitř struktury těchto stromčkovitých polymerů. Pomocí některých disperzních barviv se dendrimery zabarvily, což bylo určeno spektroskopicky. Zabarvení je patrné také při použití barviv rozpustných v tucích, které bylo pozorováno pod mikroskopem.

Dále byly tyto syntetizované nanopolymery pomocí různých druhů mikroskopie fotografovány, což nám ukázalo další zajímavou vlastnost těchto látek a to, že mají snahu tvořit shluky obsazené v tenké vrstvě, která pokrývá povrch. Nejlepší vizualizaci této skutečnosti poskytla rastrovací elektronová mikroskopie, kde byly dendrimery snímány přímo na materiálu.

Ceny komerčně dostupných dendrimerů se pohybují v řádech tisíců korun za gram. Je to způsobeno tím, že tyto dendrimery nejsou vyráběny univerzálně, ale spíše pro jednoúčelové použití ("na zakázku"). Na ceně se také částečně podepisuje časová náročnost syntéz.

V této diplomové práci byly syntetizovány pouze hydrofilní dendrimery a jejich úpravy testovány na POP a PES materiálech. Zvýšení hydrofility v závislosti na generaci dendrimerů bylo patrné u polyesterových materiálů. Na materiály z polypropylenu neměly přílišný vliv. Zde se uplatňoval spíše vliv dendrimeru zakončeného lauryl akrylátem (D3,5LA), který se chová jako tenzid. Tento dendrimer značně zvyšoval nasákavost polypropylenu. V závislosti na zjištěném chování dendrimeru 3,5LA byl měřen jeho vliv na povrchové napětí a jak se předpokládalo toto napětí zvyšuje.

Z dalších měření bylo zjištěno, že vyrobené dendrimery nejsou vhodné pro antistatické úpravy.

Díky použitým mikroskopickým metodám se ukázalo, že dendrimery obalují povrch vláken tenkou vrstvičkou, která obsahuje shluky těchto látek. Ty jsou pozorovatelné jako vyčnívající hrbolky na vláknech. Vyrobené dendrimery vlákna také místně spojují.

Pomocí programu HyperChem pro modelování molekul byla vytvořena trojrozměrná struktura syntetizovaných dendrimerů. Modelované dendrimery zde byly změřeny a získané data porovnány s daty vypočtenými podle tabulky A (viz. přílohy). U všech typů simulovaných stromčkovitých polymerů vyšly jejich velikosti i hmotnosti velmi blízké vypočteným hodnotám. Rozdíl hodnot je dán tím, že při obecných výpočtech se vychází z ideálního (kulového) tvaru dendrimerů. Naproti tomu molekuly vytvořené v programu HyperChem jsou pomocí optimalizace a molekulové dynamiky uspořádány do tvaru blížícího se reálnému stavu. Program dále umožňuje získat např. data povrchového obsahu molekul a objemu. Protože se tyto látky pohybují v nanorozměrných velikostech, není možné získané data prakticky ověřit.

Pro pokračování v další práci bych doporučovala syntetizovat dendrimery s hydrofobními koncovými skupinami (např. benzenovými jádry) pro dosažení hydrofobního efektu na textiliích.

Případně syntetizovat dendrimery alespoň 4 generace, které zaujmají tvar koule, jsou ucelené a ještě dobře propustné pro vniknutí požadovaných menších molekul do jejich interiéru. Tyto dendrimery by se daly použít pro enkapsulaci (host-guest interakce).

Dále by bylo zajímavé pokusit se syntetizovat dendrimer konvergentní metodou, která umožňuje tvorbu difunkcionalizovaných dendrimerů (polovina je např. hydrofilní a druhá polovina hydrofobní), což by mohlo mít zajímavé aplikace při vytváření inteligentních materiálů na textilním základě.

## SEZNAM LITERATURY

- [1] Acta\_37\_2; 2004: Donald a. Tomalia: Birth of a New Macromolecular Architectire: Dendrimers as Quantized Building Blocks for Nanoscale Synthetic Organic Chemistry. Dostupné na WWW: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).
- [2] KREBS, J.: Teorie zpracování nekovových materiálů. Liberec: TUL, 2006, 250s. ISBN 80-7372-133-3.
- [3] DUCHÁČEK, V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: VŠCHT, 1995, 354s.
- [4] SCHEJBALOVÁ, H.; STIBOR, I.: Úvod do studia organické a makromolekulární chemie. Liberec: TUL 2004.
- [5] SYSEL, P.; KOMPERTO VÁ, H.; ČECHOVÁ, R., aj.: Vysoce větvené polyamidy kombinované s lineárními polyamidy. Praha: VŠCHT 2006.
- [6] TOMALIA, D. A.; HEDSTRAND, D. M.; FERRITTO, M. S.: *Macromolecules* 1991, 24, 1435.
- [7] GAUTHIER, M.; MÖLLER, M.: *Macromolecules* 1991, 24, 4548.
- [8] LHOTÁK, P.: Dendrimery. BĚLOHRADSKÝ, M.; HAMPL, F.; HODAČOVÁ, J., aj.: Supramolekulární chemie II, 30. svazek cyklu Organická chemie. Praha: Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, 2005. ISBN 80-86241-27-0.
- [9] FLORY, P. J.: Molecular size distribution in three dimensional polymers, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 3083-100.
- [10] FLORY, P. J.: Principles of Polymer Chemistry, Cournell University Press, Ithaca, NY 1953.
- [11] STOCKMAYER, W. H.: Theory of molecular size distribution & gel formation in branched chain polymers, J. Chem. Phys. 1943, 11, 45-55.
- [12] STOCKMAYER, W. H.: Theory of molecular size distribution & gel formation in branching polymers, J. Chem. Phys. 1944, 12, 125-31.
- [13] ARSHADY, R.; GUYOT, A.: Dendrimers assemblies nanocomposites. London: Citus books (The MML series volume 5), 2002.
- [14] LHOTÁK, P.: Dendrimery (přednáškový soubor ve formátu pdf).
- [15] KREBS, J.: Teorie zpracování nekovových materiálů. Liberec: TUL, 2006.
- [16] BUHLEIER, E.; WEHNER, W.; VÖGTLE, F.: Cascade and nonskid-chain-like synthesis of molecular cavity topologie. Synthesis 1978, 155-58.



- [17] VONDROUŠKOVÁ, S.: Oleofobní parametry klasických perfluoralkanů a dendrimerů. Liberec: TUL, KTC, diplomová práce, 2006.
- [18] BOAS, U.; CHRISTENSEN, J.B.; HEEGAARD, P.M.H.: Dendrimers in Medicine and Biotechnology, New Molecular Tools. Cambridge: The Royal Society of Chemistry 2006.
- [19] HONG, S.; BIELINSKA, A.U.; MECKE, A., et al.: Bioconjugate Chem., 2004, 15, 774.
- [20] ZINSELMAYER, B.H.; MACKAY, S.P.; SCHATZLEIN, A.G. and UCHEGBU, I.F.: Pharmacol. Res.. 2002, 19, 960.
- [21] MARGERUM, L.D.; CAMPION, B.K.; KOO, M.; et al.: J. Alloys Compd., 1997, 249, 185.
- [22] SNTANA, A.; HYSLOP, S.; ANTUNES, E.; et al.: Agents Actions, 1993, 39, 104.
- [23] ROBERTS, J.C.; BHALGAT, M.K. and ZERA, R.T.: J. Biomed. Mater. Res., 1996, 30, 53.
- [24] Název článku: Transmisní elektronová mikroskopie s atomovým rozlišením (2006-07). Dostupné na WWW: [www.otevrenaveda.cz](http://www.otevrenaveda.cz).
- [25] KARLÍK, M.: Pohled na atomy: vysokorozlišovací elektronová mikroskopie. *Rozhledy matematicko-fyzikální* 72 (č. 4), 215-222, 1995.
- [26] Název článku: Mikroskopie rastrovací sondou – metoda zobrazení nanosvětla; Těhník A.; Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Dostupné na WWW: [www.otevrena-veda.cz](http://www.otevrena-veda.cz).
- [27] VIKOVÁ, M.: Mikroskopie 5. Liberec: TUL, Přednášky z předmětu Textilní fyzika.
- [28] KOVAČIČ, V.: Mikroskopie v oboru textilním. Soubor PDF, 2004.
- [29] Název článku: Rastrovací elektronová mikroskopie. Ústav lékařské biologie, Lékařská fakulta Univerzity Palackého. Dostupné na WWW: [www.biologie.upol.cz](http://www.biologie.upol.cz)
- [30] BLAŽEJ, A. a kol.: Speciálně chemické úpravy textilií. Bratislava: Alfa, 1986.
- [31] Název článku: Povrchové napětí. Dostupné na WWW: <http://cs.wikipedia.org>; název
- [32] DEMBICKÝ, J.: Přednášky z předmětu Finální úpravy: Úvod do finálních úprav textilií. Liberec: TUL.
- [33] Norma ČNS 80 0828



- [34] Norma ČNS 80 0831
- [35] RŮŽIČKA, J.; VYPRACHTICKÝ, J.; PAJGRT, O.; aj.: Technologie předúprav, finálních a speciálních úprav textilních materiálů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1985.
- [36] PASTRNEK, R.; VLACH, P.: Finální úpravy textilií. Liberec: TUL, 2002.
- [37] KRYŠTŮFEK, J.; MACHAŇOVÁ, D.; ODVÁRKA, J.; PRÁŠIL, M.: Technologie zušlechťování. Liberec: TUL, KTC, 2002.
- [38] ODVÁRKA, J.: Nešpinavé úpravy. Liberec: TUL, Materiály KTC.
- [39] [www.hyper.com](http://www.hyper.com)
- [40] [www.chempage.de](http://www.chempage.de)
- [41] BEEZER, A.E.; KING, A.S.H.; MARTIN, I.K., et al.: Dendrimers as potential drug carriers; encapsulation of acidit hydrophobes within water soluble PAMAM derivates. Tetrahedron 59, 2003, 3873-3880.
- [42] [www.maneko.cz](http://www.maneko.cz)
- [43] [www.calculi.cz](http://www.calculi.cz)

## **PŘÍLOHY**

Tabulka A: Velikost PAMAM dendrimerů podle růstu v jednotlivých krocích syntézy																
krok	G	půlkrok	počet NH <sub>2</sub>	Mr NH <sub>2</sub> zbytku	Mr H <sub>2</sub> na povrchu	počet CH <sub>3</sub>	Mr CH <sub>3</sub> zbytku	Mr OCH <sub>3</sub> na	Mr jádro + vnitřek	Mr povrch	Mr celková	hmotnost částice [g]	hustota <sup>a)</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	objem [cm <sup>3</sup> ]	polomer <sup>a)</sup> [cm]	polomer [m]
0	0		2	56	2	0	56	31	56	4	60	9,96181E-23	1	9,96181E-23	2,37941E-23	2,87623E-10
1		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	4	56	31	280	124	404	6,70762E-22	1	6,70762E-22	1,60214E-22	5,43125E-10
1	1	b s NH <sub>2</sub>	4	56	2	0	56	31	504	8	512	8,50075E-22	1	8,50075E-22	2,03043E-22	5,87755E-10
2		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	8	56	31	952	248	1200	1,99236E-21	1	1,99236E-21	4,75883E-22	7,80728E-10
2	2	b s NH <sub>2</sub>	8	56	2	0	56	31	1400	16	1416	2,35099E-21	1	2,35099E-21	5,61542E-22	8,25013E-10
3		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	16	56	31	2296	496	2792	4,63556E-21	1	4,63556E-21	1,10722E-21	1,03453E-09
3	3	b s NH <sub>2</sub>	16	56	2	0	56	31	3192	32	3224	5,35281E-21	1	5,35281E-21	1,27854E-21	1,08535E-09
4		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	32	56	31	4984	992	5976	9,92197E-21	1	9,92197E-21	2,3699E-21	1,33324E-09
4	4	b s NH <sub>2</sub>	32	56	2	0	56	31	6776	64	6840	1,13565E-20	1	1,13565E-20	2,71253E-21	1,39463E-09
5		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	64	56	31	10360	1984	12344	2,04948E-20	1	2,04948E-20	4,89525E-21	1,69795E-09
5	5	b s NH <sub>2</sub>	64	56	2	0	56	31	13944	128	14072	2,33638E-20	1	2,33638E-20	5,58052E-21	1,77375E-09
6		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	128	56	31	21112	3968	25080	4,16404E-20	1	4,16404E-20	9,94595E-21	2,15055E-09
6	6	b s NH <sub>2</sub>	128	56	2	0	56	31	28280	256	28536	4,73784E-20	1	4,73784E-20	1,13165E-20	2,24511E-09
7		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	256	56	31	42616	7936	50552	8,39316E-20	1	8,39316E-20	2,00474E-20	2,71656E-09
7	7	b s NH <sub>2</sub>	256	56	2	0	56	31	56952	512	57464	9,54076E-20	1	9,54076E-20	2,27884E-20	2,83512E-09
8		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	512	56	31	85624	15872	101496	1,68514E-19	1	1,68514E-19	4,02502E-20	3,42707E-09
8	8	b s NH <sub>2</sub>	512	56	2	0	56	31	114296	1024	115320	1,91466E-19	1	1,91466E-19	4,57323E-20	3,57608E-09
9		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	1024	56	31	171640	31744	203384	3,37679E-19	1	3,37679E-19	8,06558E-20	4,32061E-09
9	9	b s NH <sub>2</sub>	1024	56	2	0	56	31	228984	2048	231032	3,83583E-19	1	3,83583E-19	9,16201E-20	4,50814E-09
10		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	2048	56	31	343672	63488	407160	6,76009E-19	1	6,76009E-19	1,61467E-19	5,44538E-09
10	10	b s NH <sub>2</sub>	2048	56	2	0	56	31	458360	4096	462456	7,67817E-19	1	7,67817E-19	1,83396E-19	5,6815E-09
11		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	4096	56	31	687736	126976	814712	1,35267E-18	1	1,35267E-18	3,2309E-19	6,86185E-09
11	11	b s NH <sub>2</sub>	4096	56	2	0	56	31	917112	8192	925304	1,53628E-18	1	1,53628E-18	3,68947E-19	7,15925E-09
12		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	8192	56	31	1375864	253952	1629816	2,70599E-18	1	2,70599E-18	6,46334E-19	8,64608E-09
12	12	b s NH <sub>2</sub>	8192	56	2	0	56	31	1834616	16384	1851000	3,07322E-18	1	3,07322E-18	7,34049E-19	9,02073E-09
13		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	16384	56	31	2752120	507904	3260024	5,41262E-18	1	5,41262E-18	1,29282E-18	1,08938E-08
13	13	b s NH <sub>2</sub>	16384	56	2	0	56	31	3669624	32768	3702392	6,14709E-18	1	6,14709E-18	1,46825E-18	1,13658E-08
14		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	32768	56	31	5504632	1015808	6520440	1,08259E-17	1	1,08259E-17	2,5858E-18	1,37256E-08
14	14	b s NH <sub>2</sub>	32768	56	2	0	56	31	7339640	65536	7405176	1,22948E-17	1	1,22948E-17	2,93666E-18	1,43203E-08
15		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	65536	56	31	11009656	2031616	13041272	2,16525E-17	1	2,16525E-17	5,17176E-18	1,72934E-08
15	15	b s NH <sub>2</sub>	65536	56	2	0	56	31	14679672	131072	14810744	2,45903E-17	1	2,45903E-17	5,87348E-18	1,80426E-08
16		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	131072	56	31	22019704	4063232	26082936	4,33056E-17	1	4,33056E-17	1,03437E-17	2,17884E-08
16	16	b s NH <sub>2</sub>	131072	56	2	0	56	31	29359736	262144	29621880	4,91813E-17	1	4,91813E-17	1,17471E-17	2,27323E-08
17		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	262144	56	31	44039800	8126464	52166264	8,66118E-17	1	8,66118E-17	2,06875E-17	2,74517E-08
17	17	b s NH <sub>2</sub>	262144	56	2	0	56	31	58719864	524288	59244152	9,83632E-17	1	9,83632E-17	2,34944E-17	2,8641E-08
18		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	524288	56	31	88079992	16252928	104332920	1,73224E-16	1	1,73224E-16	4,13752E-17	3,4587E-08
18	18	b s NH <sub>2</sub>	524288	56	2	0	56	31	117440120	1048576	118488696	1,96727E-16	1	1,96727E-16	4,69889E-17	3,60854E-08
19		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	1048576	56	31	176160376	32505856	208666232	3,46449E-16	1	3,46449E-16	8,27506E-17	4,3577E-08
19	19	b s NH <sub>2</sub>	1048576	56	2	0	56	31	234880632	2097152	236977784	3,93455E-16	1	3,93455E-16	9,3978E-17	4,54648E-08
20		a s OCH <sub>3</sub>	0	56	2	2097152	56	31	352321144	65011712	417332856	6,92899E-16	1	6,92899E-16	1,65501E-16	5,49036E-08
20	20	b s NH <sub>2</sub>	2097152	56	2	0	56	31	469761656	4194304	473955960	7,8691E-16	1	7,8691E-16	1,87956E-16	5,72821E-08

## POPIS TABULKY A:

**Krok, půlkrok** - Každý PAMAM (polyamidoamin) dendrimer je zakončený aminoskupinami. Tvorba každé generace (generace = krok) dendrimerů je tvořena dvěma půlkroky. Vznikají pak generace G1, G2, G3, atd. Pokud použijeme jen jeden půlkrok vznikne generace např. G2,5; G3,5; apod.

**G** - generace

**Počet NH<sub>2</sub>** – Počet koncových aminoskupin dendrimeru.

**Mr NH<sub>2</sub> zbytku** – Molekulová hmotnost ethylen diaminu bez přítomnosti vodíků na obou dusících.

**Mr H<sub>2</sub> na povrchu** – Zakončení generace tvořené celým krokem.

**Počet CH<sub>3</sub>** – Počet koncových methylových skupin po půlkrocích tvorby dendrimerů.

**Mr CH<sub>3</sub> zbytku** – Molekulová hmotnost větve methyl akrylátu bez koncové esterové skupiny –OCH<sub>3</sub>.

**Mr OCH<sub>3</sub> na povrchu** – Molekulová hmotnost koncové esterové –OCH<sub>3</sub> skupiny.

**Mr jádro + vnitřek** – Molekulová hmotnost vnitřní části dendrimeru, bez koncových větví vytvořených v posledním kroku syntézy.

**Mr povrch** – Molekulová hmotnost koncových větví vytvořených v posledním kroku syntézy.

**Mr celková** – Celková molekulová hmotnost dendrimerů v jednotlivých krocích a půlkrocích.

**Hmotnost částice [g]** – Hmotnost vzniklého dendrimeru vypočítána podle vzorce:

$$m = \frac{M_r(\text{celková})}{N_A} = \frac{M_r(\text{celková})}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

$N_A$  ..... Avogardova konstanta (počet částic v 1 molu látky)

**Hustota [g/cm<sup>3</sup>]** – Hustota dendrimery je pro zjednodušení zaokrouhlena.

**Oblem [cm<sup>3</sup>]** – Objem vzniklého dendrimery vypočítaný podle vzorce:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

**Poloměr ^ 3 [cm<sup>3</sup>]** – Třetí mocnina poloměru dendrimery (pro další výpočet) vypočítána podle vzorce:

$$r^3 = \frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}$$

**Poloměr [m]** – Poloměr dendrimery vypočítaný podle vzorce:

$$r = \frac{\sqrt[3]{r^3}}{100}$$

**Graf A:** Vliv generace dendrimery na jejich velikost.

